

MARIANA DAMM

**Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base
de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com adições de CeO_2**

Mariana Damm

**Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base
de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com adições de CeO_2**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: MSc. Johan Alexander Cortés Suárez

Coorientador: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil

D162e	Damm, Mariana Estudo das propriedades ópticas de pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com adições de CeO_2 / Mariana Damm – Guaratinguetá, 2018. 92 f.: il. Bibliografia: f. 67-73 Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2018. Orientador: MSc Johan Alexander Cortés Suárez Co-Orientador: Prof. Dr. Miguel Ángel Ramires Gil 1. Pó de cerâmica. 2. Cerâmica. 3. Análise espectral. I. Título CDU 620.1
-------	---

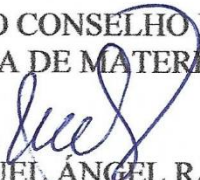
Luciana Máximo

Bibliotecária CRB-8-3595

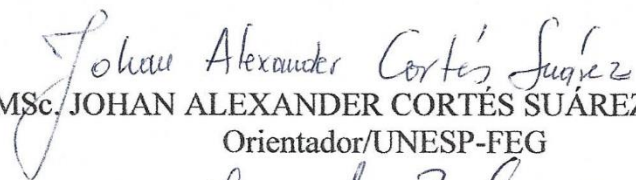
MARIANA DAMM

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
"GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS


Prof. Dr. MIGUEL ÁNGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


MSc. JOHAN ALEXANDER CORTÉS SUÁREZ
Orientador/UNESP-FEG


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
UNESP-FEG


Eng. HENRIQUE PICCOLI MORENO
Mestrando/UNESP-FEG

Novembro de 2018

DADOS CURRICULARES

MARIANA DAMM

NASCIMENTO 28.10.1994 – São José dos Campos / SP

FILIAÇÃO Dorivaldo Damm Junior
Marina Cristina Peixoto Damm

dedico este trabalho
de modo especial, à minha família

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais, *Dorivaldo e Marina*, que sempre acreditaram no meu potencial e contribuíram com essa conquista. Meu amor e minha gratidão são imensuráveis. Obrigada por me permitirem voar tão longe.

a meu namorado e amigo, *Lucas*, por todo apoio nos momentos difíceis desta trajetória. Agradeço pelo privilégio de conhecê-lo e por tudo que construímos com carinho e companheirismo.

ao meu orientador, *MSc. Johan Alexander Cortés Suárez* por partilhar seu conhecimento e tornar este trabalho possível. Sem a sua orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

ao meu coorientador *Prof. Dr. Miguel Ángel Ramírez Gil*, pela oportunidade de aprender e evoluir como aluno de iniciação científica, por todos os conselhos, disponibilidade e conhecimento partilhado.

aos docentes e aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, que me ajudaram direta e indiretamente e me apoiaram a conquistar o diploma de Engenheira de Materiais.

à República Intocáveis por todos os momentos que tive a oportunidade de vivenciar e compartilhar. Foi uma honra ter participado da história dessa república e aprender a conviver com cada uma.

a todos os amigos, colegas, professores e familiares que de alguma forma contribuíram para a concretização de mais esta etapa.

“Não acredite em algo simplesmente porque ouviu. Não acredite em algo simplesmente porque todos falam a respeito. Não acredite em algo simplesmente porque está escrito em seus livros religiosos. Não acredite em algo só porque seus professores e mestres dizem que é verdade. Não acredite em tradições só porque foram passadas de geração em geração. Mas depois de muita análise e observação, se você vê que algo concorda com a razão, e que conduz ao bem e benefício de todos, aceite-o e viva-o.”

Buda

RESUMO

Foram sintetizados, por reação em estado sólido, pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% Ce^{4+} ($x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$). O presente trabalho utiliza diferentes adições de CeO_2 com o objetivo de comparar as estruturas e propriedades ópticas de cada composição. Os pós foram caracterizados termicamente mediante técnica de termogravimetria, permitindo determinar a temperatura de calcinação: 900 °C para todas as amostras. A técnica de difratometria de raios X (DRX) das amostras na forma de pó revelou a presença da fase pura de CCTO para a amostra $x = 0,00$. A amostra $x = 0,25$ apresentou fase secundária de TiO_2 e as amostras $x = 0,50$, $x = 0,75$ e $x = 1,00$ apresentaram fases secundárias de TiO_2 e CeO_2 , além do CCTO como fase majoritária. A técnica de espectroscopia Raman indicou a presença dos modos de flexão das ligações O–Ti–O e dos modos torcionais do *cluster* octaédrico $[\text{TiO}_6]$, os quais apresentaram estreitamento com a adição de cério, voltando a se tornar evidentes na amostra $x = 1,00$. As propriedades ópticas dos pós cerâmicos foram analisadas mediante a técnica de UV-vis, a partir da qual foram determinados os valores de *band gap*, obtendo-se valores muito próximos para todas as amostras, em torno de 2,17 eV. O espectro fotoluminescente evidencia emissão mais acentuada no violeta e azul para a amostra de $x = 0,00$, de modo que incrementos de cério geram emissão mais evidente no amarelo e atenuação da emissão no verde. O diagrama de cromaticidade CIE evidencia que a emissão migra de violeta para rosa.

PALAVRAS-CHAVE: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. CeO_2 . Reação em estado sólido. Fotoluminescência.

ABSTRACT

Ceramic powders based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: $x\%$ Ce^{4+} ($x = 0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$) were synthesized by solid-state reaction method. The present work uses different CeO_2 additions in order to compare the structural and optic properties of each composition. The powders were thermally characterized by thermogravimetric technique, enabling to determine the calcination temperature: 900°C for all the samples. The X-ray diffraction (XRD) technique of the samples revealed the presence of pure CCTO phase for $x = 0.00$ sample. The $x = 0.25$ sample presented secondary phase of TiO_2 and $x = 0.50$, $x = 0.75$ samples presented secondary phases of TiO_2 and CeO_2 , besides CCTO as major phase. The Raman spectroscopy technique indicated the presence of O-Ti-O bonds bending modes and $[\text{TiO}_6]$ cluster torsional modes, which narrowed with the addition of cerium, becoming evident again in the $x = 1.00$ sample. The optical properties of the ceramic powders were analyzed using the UV-vis technique in which the values of the energy gap were determined, obtaining very close values for all the samples, around 2.17 eV . The photoluminescent spectrum evidences more pronounced emission in violet and blue for the $x = 0.00$ sample, so that increments of cerium generate more evident emission in the yellow and attenuation of the green emission. The CIE chromaticity diagram shows that the emission migrates from violet to pink.

KEYWORDS: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. CeO_2 . Solid-state reaction. Photoluminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura cristalina genérica de uma perovskita.....	17
Figura 2 – Cronologia dos estudos realizados no CCTO	18
Figura 3 – Estrutura cristalina tipo pseudo-perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	19
Figura 4 – Estruturas dos clusters que formam o CCTO. (a) CaO_{12} (icosaedro) (b) CuO_4 (quadrado planar) (c) TiO_6 (octaedro).....	21
Figura 5 – Diagrama esquemático das possíveis transições entre níveis energéticos durante excitação e decaimento fotoluminescente	22
Quadro 1 – Representação esquemática dos modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência.....	23
Figura 6 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931	24
Figura 7 – Representação das diferentes cores possíveis geradas pela combinação de duas cores espectrais	25
Figura 8 – Representação do gamut gerado a partir da combinação de três cores espectrais ..	25
Quadro 2 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos, temperaturas de sinterização e métodos de síntese no CCTO e sua influência na resposta fotoluminescente.....	26
Figura 9 – Representação da célula unitária do CeO_2 com estrutura cristalina do tipo fluorita	32
Quadro 3 – Estudos de tratamentos térmicos, da diluição e do método de síntese na céria e sua influência na resposta fotoluminescente.....	33
Figura 10 – Metodologia de processamento e técnicas utilizadas para caracterização dos pós à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% Ce^{4+}	36
Figura 11 – Gráfico de termogravimetria (TG) dos pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopados com cério.....	45
Figura 12 – Termogravimetria derivada (DTG) dos pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopados com cério.....	46
Figura 13 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,00% Ce^{4+}	47
Figura 14 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,25% Ce^{4+}	48
Figura 15 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,50% Ce^{4+}	48

Figura 16 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,75% Ce^{4+}	49
Figura 17 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 1,00% Ce^{4+}	49
Figura 18 – Espectro Raman dos pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopados com cério	53
Figura 19 – Movimento dos oxigênios no eixo Z no octaedro Ti^{4+} a (a) 276 cm^{-1} e (b) 355 cm^{-1}	54
Figura 20 – Modos rotacionais dos clusters $[\text{TiO}_6]$ a (a) 446 cm^{-1} e (b) 511 cm^{-1}	55
Figura 21 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,00% Ce^{4+}	55
Figura 22 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,25% Ce^{4+}	56
Figura 23 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,50% Ce^{4+}	56
Figura 24 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,75% Ce^{4+}	57
Figura 25 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 1,00% Ce^{4+}	57
Figura 26 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 0,00% Ce^{4+}	59
Figura 27 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 0,25% Ce^{4+}	60
Figura 28 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 0,50% Ce^{4+}	60
Figura 29 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 0,75% Ce^{4+}	61
Figura 30 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 1,00% Ce^{4+}	61
Figura 31 – Contribuição de cada região do espectro na emissão dos pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: x% Ce^{4+}	62
Figura 32 – Diagramas de cromaticidade da CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) 1931 com as coordenadas dos pós cerâmicos.....	63
Figura 33 – Cores obtidas no diagrama de cromaticidade para os pós cerâmicos	63
Figura 34 – Representação de um dipolo elétrico gerado por duas cargas elétricas	74
Figura 35 – (a) Forças impostas que atuam sobre o dipolo devido a um campo elétrico. (b) Alinhamento final do dipolo com o campo	75
Figura 36 – Resposta de dipolos elétricos permanentes à aplicação de campo elétrico, produzindo polarização de orientação	75

Figura 37 – Polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico	76
Figura 38 – Polarização eletrônica resultante da distorção da nuvem eletrônica de um átomo devido a um campo elétrico.....	76
Figura 39 – Polarização de carga espacial em matriz dielétrica.....	77
Figura 40 – Variação da constante dielétrica (parte real e imaginária) em função da frequência de um campo elétrico alternado.....	77
Figura 41 – Capacitor de placas paralelas (a) com vácuo entre as placas e (b) com material dielétrico entre as placas.....	78
Quadro 4 – Efeito de dopantes, temperaturas de calcinação e técnicas de processamento na constante dielétrica do CCTO.....	79
Figura 42 – Representação do modelo IBLC	82
Figura 43 – Representação do modelo NBLC.....	83
Figura 44 – Curva tensão vs corrente característica de um material com comportamento varistor.....	85
Figura 45 – Modelo de bloco para varistores	87
Quadro 5 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos e temperaturas de sinterização no CCTO e sua influência no comportamento não ôhmico.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massas molares dos reagentes, dos íons metálicos e do titanato de cálcio e cobre	37
Tabela 2 – Quantidade dos reagentes precursores.....	38
Tabela 3 – Programação de temperatura da etapa de calcinação das cinco composições de pós cerâmicos	40
Tabela 4 – Valores de perda de massa obtidos na termogravimetria	46
Tabela 5 – Parâmetros de rede e porcentagem das fases de cada um dos pós cerâmicos	50
Tabela 6 – Valores Rietveld de cada um dos pós cerâmicos.....	50
Tabela 7 – Valores para as regras de Hume-Rothery	52
Tabela 8 – Estequiometria experimental obtida no refinamento Rietveld de cada um dos pós com a entrada de íons Ce^{4+} ou Ce^{+3} no sistema.....	53
Tabela 9 – Valores de band gap dos pós cerâmicos à base de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ dopados com cério	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCTO	Titanato de cobre e cálcio; $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (<i>Commission Internationale de L'éclairage</i>)
DRAM	Memória de Acesso Randômico Dinâmica (<i>Dynamic Random Acces Memory</i>)
DRX	Difratometria de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
IBLC	<i>Internal Barrier Layer Capacitor</i>
ICSD	Base de Dados de Estruturas Cristalinas (<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LED	Diodo Emissor de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
MLCC	Capacitor de Cerâmica Multicamada (<i>Multilayer Ceramic Capacitor</i>)
NBLC	<i>Nanosized Barrier Layer Capacitor</i>
TG	Termogravimetria
UNESP	Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
UV-vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

p	momento de dipolo elétrico
C	capacitância
Q	carga elétrica
V	potencial elétrico
ϵ	permissividade
ϵ_0	permissividade do vácuo
D	deslocamento dielétrico
P	polarização elétrica
E	resistência do campo elétrico
κ	constante dielétrica
α	coeficiente de não linearidade
E_r	campo elétrico de ruptura
V_r	tensão de ruptura
v_b	tensão por barreira potencial
I_f	corrente de fuga
J	densidade de corrente
A^*	constante de Richardson
k	constante de Boltzmann
ϕ_B	altura da barreira de potencial

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	CaCu ₃ TiO ₄ O ₁₂	19
2.2	FOTOLUMINESCÊNCIA	21
2.2.1	Diagrama de cromaticidade CIE	24
2.2.2	Fotoluminescência no CCTO	26
2.3	TERRAS RARAS	31
2.3.1	Óxido de cério	32
2.3.2	Fotoluminescência no CeO ₂	33
3	OBJETIVOS	35
3.1	OBJETIVO GERAL	35
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS	36
4.2	PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS À BASE DE CCTO	38
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS À BASE DE CCTO	39
4.3.1	Análise térmica	39
4.3.2	Difratometria de raios X	40
4.3.3	Espectroscopia Raman	42
4.3.4	Espectroscopia de absorção ultravioleta visível	43
4.3.5	Espectroscopia de fotoluminescência	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	ANÁLISE TÉRMICA	45
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	47
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
5.4	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	54
5.5	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	59
6	CONCLUSÕES	64
7	TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS	67
	APÊNDICE A – Comportamento dielétrico	74
	APÊNDICE B – Comportamento não ôhmico	85

1 INTRODUÇÃO

Materiais com significativa propriedade óptica têm desempenhado importante função na atualidade, uma vez que garantem melhor desempenho ou funcionamento de dispositivos eletrônicos (NEGREIROS, 2014). Tal propriedade despertou interesse após a descoberta da fotoluminescência na temperatura ambiente, beneficiando aplicações tecnológicas em diodos emissores de luz (LED), lasers na região da luz visível e componentes de fibra óptica (PEREIRA et al., 2014).

Neste sentido, muitos titanatos do tipo perovskita ($ATiO_3$, sendo $A = Ca, Sr, Ba, Pb$ ou soluções sólidas) vêm sendo pesquisados para uso em componentes eletroeletrônicos devido às suas propriedades fotoluminescentes. A fim de estudar a emissão luminescente, estudos promovem algumas modificações como alteração do íon dopante (HA et al., 2012), da concentração do íon dopante (ZHANG et al., 2011), do método de síntese (NEGREIROS, 2014), da matriz hospedeira (MOHAPATRA et al., 2011) e da presença de compensadores de carga (CHEN et al., 2009).

Destaca-se, entre as perovskitas dedicadas a aplicações ópticas, o titanato de cobre e cálcio ($CaCu_3Ti_4O_{12}$, CCTO), que ganhou atenção considerável após a descoberta de sua constante dielétrica gigante por Subramanian et al. (2000) e da sua propriedade não-ôhmica por Chung, Kim e Kang (2004).

Os íons terras raras, quando em um material hospedeiro, atuam como centros luminescentes, introduzindo novos níveis de energia dentro no *band gap* da matriz hospedeira, de modo que as transições entre esses níveis produzam novas bandas de absorção e emissão.

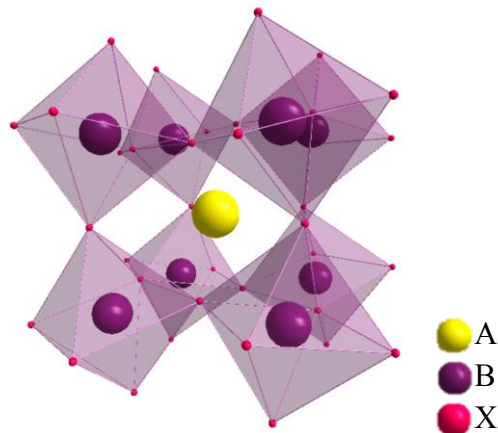
Levando-se em consideração a multifuncionalidade do CCTO e buscando aperfeiçoar suas propriedades fotoluminescentes, o presente trabalho propõe sintetizar o CCTO com adições de CeO_2 pelo método de reação em estado sólido e estudar os efeitos causados nas propriedades ópticas decorrentes das fases formadas e das mudanças na estrutura cristalina.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais cerâmicos são designados como todos os sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, processados ou consolidados por tratamento térmico e que apresentam ligações iônicas e/ou covalentes (OLIVEIRA, 2012).

“As perovskitas, que possuem nome derivado de um mineral específico conhecido como perovskita, são cerâmicas com arranjo atômico particular.” (HAZEN, 1988, p. 74, tradução nossa). Em sua forma ideal, apresenta estrutura cristalina de fórmula geral ABX_3 , sendo que os sítios A e B são cátions e o sítio X é um ânion não metálico, usualmente oxigênio (HAZEN, 1988). O sítio A é ocupado, geralmente, por íons de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou até terras raras enquanto o sítio B é ocupado por íons de metais de transição. O cátion A ocupa um sítio cubo-octaédrico compartilhado com doze ânions X, localizado entre oito unidades octaédricas BX_6 , enquanto o cátion B está estabilizado em um sítio octaédrico compartilhado com seis ânions X (HAZEN, 1988), como ilustra a Figura 1.

Figura 1 – Estrutura cristalina genérica de uma perovskita.

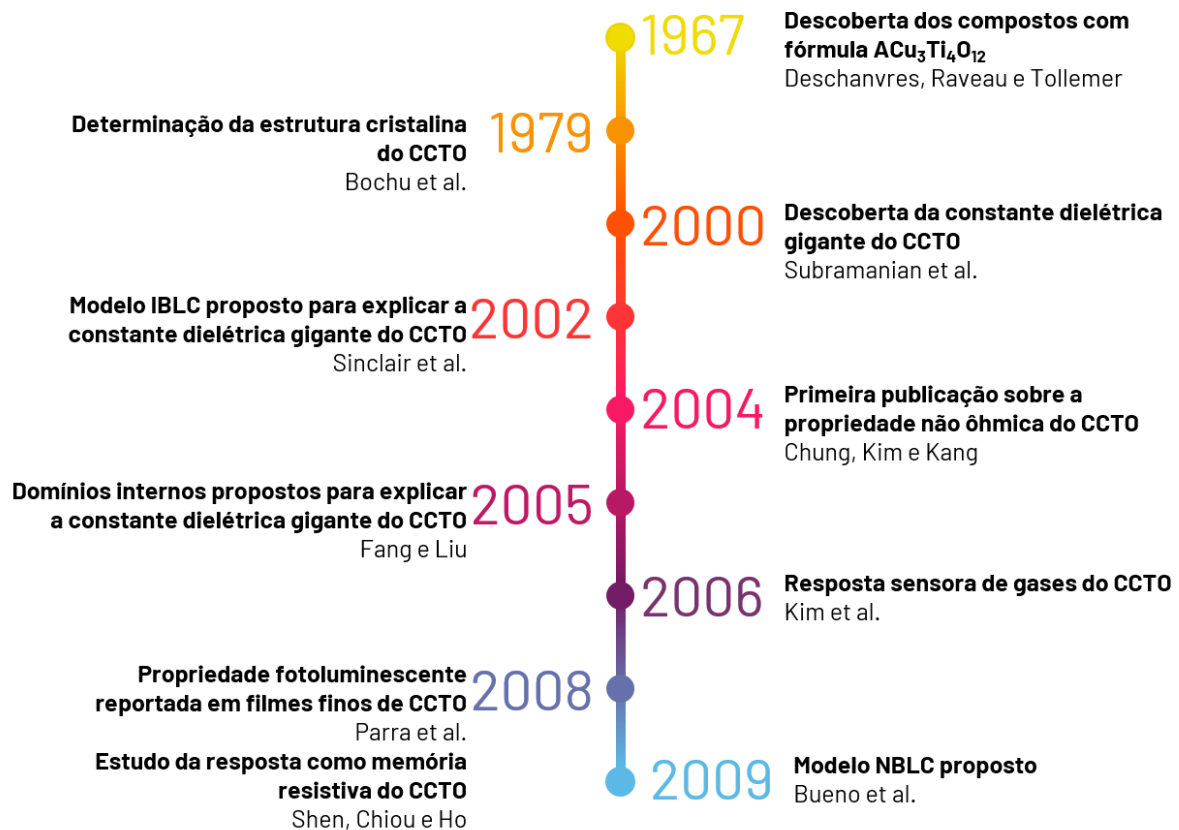


Fonte: produção da própria autora.

Em 1839, Gustav Rose, mineralogista e químico alemão, descobriu a perovskita, sendo o termo exclusivamente utilizado para o mineral inorgânico com fórmula química $CaTiO_3$. De forma ampla, as perovskitas são a família de compostos com estrutura cristalina semelhante ao $CaTiO_3$.

A classe de compostos com fórmula $ACu_3Ti_4O_{12}$ ($A = Ca, Ba, Sr$) foi descoberta por Deschanvres, Raveau e Tollemer (1967), sendo a estrutura cristalina do CCTO precisamente determinada mais de uma década depois por Bochu et al. (1979). A Figura 2 expõe os principais estudos e descobertas relacionados ao CCTO.

Figura 2 – Cronologia dos estudos realizados no CCTO.



Fonte: produção da própria autora.

O CCTO despertou interesse da comunidade científica com a descoberta de sua constante dielétrica gigante por Subramanian et al. (2000), atribuindo os altos valores de permissividade ao processo intrínseco e propondo que tanto a polarizabilidade como a constante dielétrica são aumentadas por tensões nas ligações Ti–O causadas por cátions Ca^{2+} .

Dificuldades na compreensão do fenômeno da constante dielétrica gigante baseada na origem intrínseca levaram muitos pesquisadores a estudar a origem extrínseca como o mecanismo mais provável para explicar o fenômeno dielétrico. Sinclair et al. (2002) propuseram que o CCTO pode ser associado a um circuito equivalente composto por elementos RC paralelos conectados em série, descobrindo que o CCTO é eletricamente heterogêneo, consistindo de grãos semicondutores com contornos de grão isolantes, propondo o modelo IBLC.

Chung, Kim e Kang (2004) estudaram a resposta elétrica em corrente contínua do CCTO, percebendo-se característica altamente não linear entre corrente e tensão, descobrindo as propriedades não ôhmicas da cerâmica.

O modelo IBLC não consegue explicar a relação entre crescimento de grãos e constante dielétrica. Na tentativa de conciliar modelos com os resultados experimentais, a presença de barreiras internas foi profundamente estudada. Fang e Liu (2005) observaram os domínios internos por microscopia eletrônica de transmissão, detalhando como defeitos planares poderiam se tornar uma barreira isolante dentro dos grãos na estrutura.

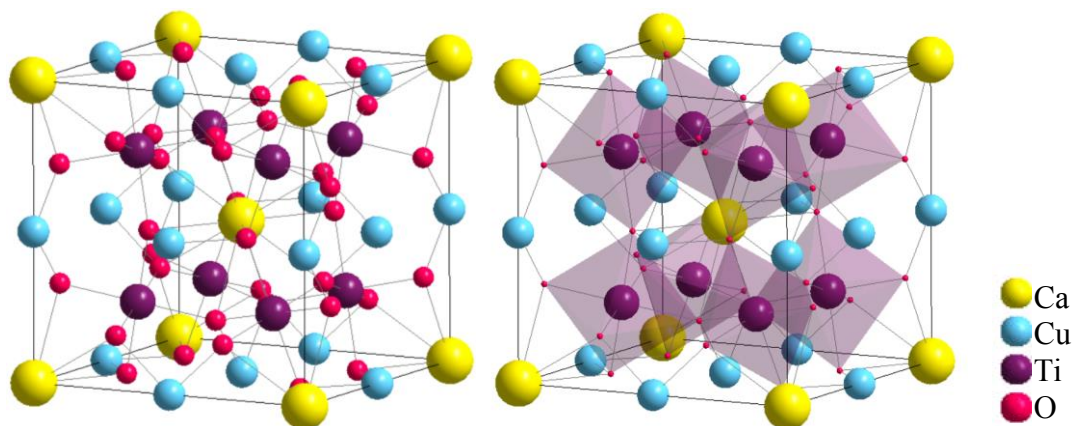
Posteriormente, a resposta sensora do CCTO foi relatada por Kim et al. (2006). Em 2008, sua propriedade fotoluminescente, assim como sua funcionalidade como memória resistiva foram estudadas por Parra et al. (2008) e por Shen, Chiou e Ho (2008), respectivamente.

Recentemente, Bueno et al. (2009) propuseram um modelo que concilia mecanismos intrínsecos e extrínsecos, denominado modelo NBLC. No modelo, além dos contornos de grão, existem barreiras nanométricas dentro dos grãos que são baseadas em defeitos planares e na geração de polarons.

2.1 $\text{CaCu}_3\text{TiO}_4\text{O}_{12}$

O titanato de cálcio e cobre ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$), também conhecido como CCTO, apresenta uma estrutura do tipo pseudo-perovskita com fórmula geral $(\text{AA}')\text{BO}_3$, sendo as posições A e A' ocupadas pelos cátions Ca^{2+} e Cu^{2+} (modificadores de rede), respectivamente, e a posição B ocupada pelo cátion Ti^{4+} (formador da rede). A estrutura cristalina apresenta átomos de Ca^{2+} que se posicionam nos vértices do cubo e átomos de Cu^{2+} que se posicionam nas faces do cubo, além dos octaedros de oxigênio com um átomo de titânio no centro, como ilustra a Figura 3.

Figura 3 – Estrutura cristalina tipo pseudo-perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.



Fonte: produção da própria autora.

É importante lembrar que a estrutura de um cristal é determinada principalmente pela maneira como os átomos se agrupam. O mesmo vale para compostos binários, como ligas, e compostos binários que contêm ligações não covalentes, como compostos iônicos. Além do conceito de eletronegatividade, Linus Pauling também produziu um conjunto de generalizações que são usadas para descrever a maioria das estruturas cristalinas iônicas (MITCHELL, 2004).

A primeira regra de Pauling afirma que são formados poliedros de coordenação, os quais são construções geométricas tridimensionais, tais como tetraedros e octaedros. O poliedro formado tem relação com os raios dos ânions e cátions no composto. O número de coordenação é determinado pela razão de raio dos dois íons ($R_{\text{cátion}}/R_{\text{ânion}}$), de forma que para cada número de coordenação, existe algum valor crítico da razão de raio acima da qual a estrutura não será estável. Quanto maior o cátion central, mais ânions podem ser acumulados em torno dele.

A segunda regra de Pauling sobre o empacotamento de íons afirma que a neutralidade elétrica local é mantida. Utiliza-se a chamada força de ligação para assegurar a neutralidade elétrica, onde a força é a razão entre valência do cátion e número de coordenação. Assim, a força total das ligações que alcançam um ânion a partir dos cátions adjacentes é igual à carga do ânion.

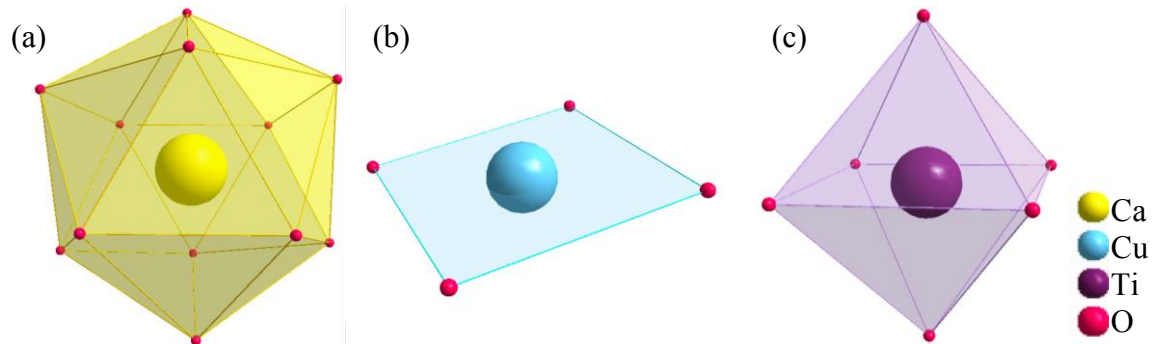
A terceira regra de Pauling descreve como unir os poliedros. Vértices, em vez de faces ou arestas, tendem a ser compartilhados em estruturas estáveis. Isso se deve ao fato de que a separação dos cátions entre os poliedros adjacentes diminui à medida que as bordas e faces são compartilhadas, aumentando a repulsão e levando a estruturas instáveis.

A quarta regra de Pauling é semelhante à terceira, afirmando que cátions com alta valência e baixo número de coordenação tendem a não compartilhar seus poliedros de coordenação. Esta regra tende a aumentar a distância entre os cátions altamente carregados, de modo a reduzir a repulsão eletrostática entre eles.

A quinta regra afirma que o número de constituintes diferentes em uma estrutura tende a ser pequeno, ou seja, é difícil embalar eficientemente poliedros de tamanhos diferentes em uma única estrutura.

Dessa forma, no CCTO, os átomos de Ca^{2+} apresentam número de coordenação 12, ou seja, doze átomos de oxigênio ao seu redor, formando um icosaedro. Os átomos de Cu^{2+} apresentam número de coordenação 4, ou seja, quatro átomos de oxigênio ao seu redor na forma de quadrado planar. O CCTO apresenta uma distorção no octaedro TiO_6 pela diferença de tamanho entre os cátions na posição A, gerando uma expansão da rede, o que confere propriedades diferentes ao material (SEQUINEL et al., 2014). A Figura 4 mostra as estruturas dos clusters mencionados.

Figura 4 – Estruturas dos clusters que formam o CCTO. (a) CaO_{12} (icosaedro) (b) CuO_4 (quadrado planar) (c) TiO_6 (octaedro).



Fonte: produção da própria autora.

2.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

O termo luminescência descreve a emissão de radiação eletromagnética por um material, resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais em condições fora do equilíbrio (MOREIRA, 2010). Usualmente, tal radiação é emitida na região do espectro visível, porem também pode estar localizada na região do ultravioleta e do infravermelho. A luminescência pode ser classificada segundo sua origem, apresentando alguns modos de excitação possíveis (BLASSE; GRABMAIER, 1994), originando as seguintes terminologias:

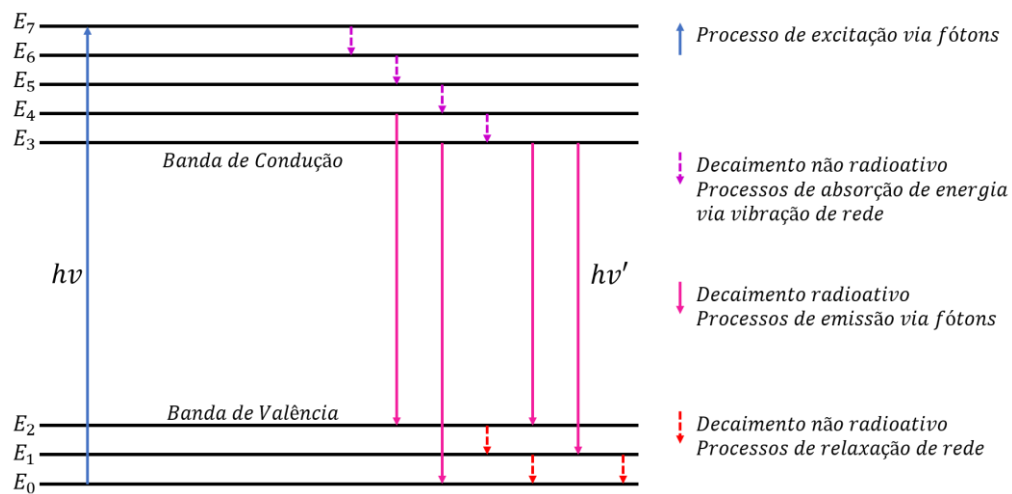
- a) Eletroluminescência: excitação por meio de energia derivada de tensões elétricas;
- b) Quimioluminescência: excitação por meio de energia derivada de reações químicas;
- c) Triboluminescência: excitação por influência de energia mecânica;
- d) Catodoluminescência: excitação por meio de feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos;
- e) Termoluminescência: excitação por meio de aquecimento;
- f) Fotoluminescência: excitação por meio de fótons com comprimentos de onda na região do visível ou ultravioleta.

Dessa forma, a fotoluminescência advém da excitação dos átomos por uma fonte de luz e pode ser separada em duas categorias: fluorescência e fosforescência. No primeiro caso, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve mudança no spin eletrônico e, assim, apresenta tempo de vida relativamente curto, entre 10^{-5} e 10^{-8} segundos, gerando uma emissão

rápida. Já no segundo caso, existe mudança de spin eletrônico, que levam maior tempo para decair, mais que 10^{-4} segundos (MOREIRA, 2010).

Em ambos os casos, ocorre emissão radioativa, que pode ser precedida ou não por recombinação não radioativa. A Figura 5 ilustra transições radioativas e não radioativas entre estados de energia.

Figura 5 – Diagrama esquemático das possíveis transições entre níveis energéticos durante excitação e decaimento fotoluminescente.



Fonte: produção da própria autora.

A emissão não radioativa corresponde à transição eletrônica entre estados muito próximos, como no caso de E_2 para E_1 ou E_6 para E_5 . Nesse caso, a energia desprendida no decaimento é transferida à rede cristalina por meio de vibrações fonônicas. Já a emissão radioativa ocorre transição entre dois estados eletrônicos com energia suficientemente grande para que não possa ser absorvida pelas vibrações de rede, emitindo um fóton, como no caso de E_4 para E_2 (MOREIRA, 2010). Nos materiais fotoluminescentes, as emissões de fótons superam as emissões de fonôn.

Diversos autores propuseram modelos para se explicar a origem da propriedade fotoluminescente nos materiais (OLIVEIRA, 2012).

Blasse e Grabmaier (1994) propõe um modelo fundamentado na transferência de elétrons da banda de condução para a banda de valência. Após excitação, tal elétron pode decair não radioativamente para algum dos estados na banda de condução e ao retornar à banda de valência ocorre a emissão de um fóton.

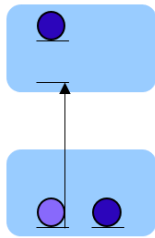
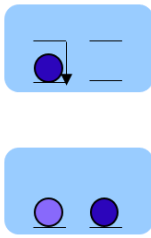
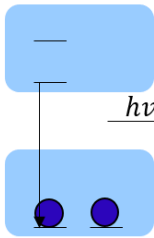
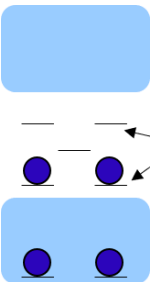
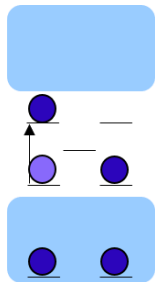
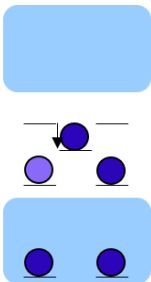
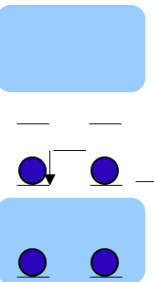
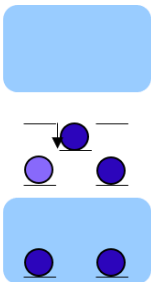
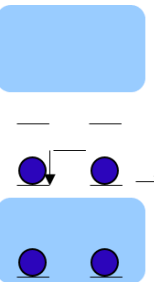
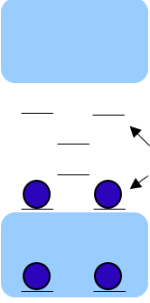
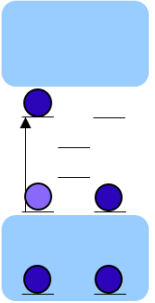
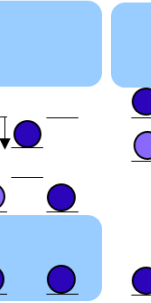
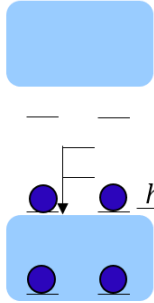
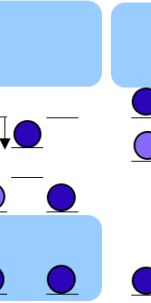
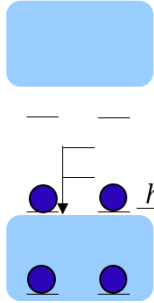
O modelo de Korzhik et al. (1996) propõe a existência de diferentes níveis de energia localizados nas bandas proibidas, ou seja, existem estados localizados entre a banda de valência

e condução devidos a defeitos pontuais na estrutura do material, como, por exemplo, vacâncias de oxigênio ($V_O^Z = V_O^x + V_O^\bullet + V_O^{\bullet\bullet}$), em que V_O^x representa vacâncias de oxigênio neutras, $V_O^\bullet$ representa vacâncias de oxigênio mono-ionizadas e $V_O^{\bullet\bullet}$ representa vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas (OLIVEIRA, 2012).

Leonelli e Brebner (1986) propuseram uma adaptação do modelo de Korzhik et al. (1996), no qual é inserido o processo de polarização eletrônica. O modelo sugere a formação de polarons quando alguns elétrons são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons. Tais polarons interagem com os buracos auto-armadilhados, formando éxcitons auto-armadilhados, influenciando o comportamento de fotoluminescência.

A Quadro 1 é uma representação esquemática dos modelos descritos.

Quadro 1 – Representação esquemática dos modelos propostos para o fenômeno de fotoluminescência.

Modelo	Antes do processo de excitação	Processo de excitação	Processo de decaimento	
Blasse e Grabmaier			decaimento não radioativo	decaimento radioativo
				
Korzhik				
				
Leonelli e Brebner				
				

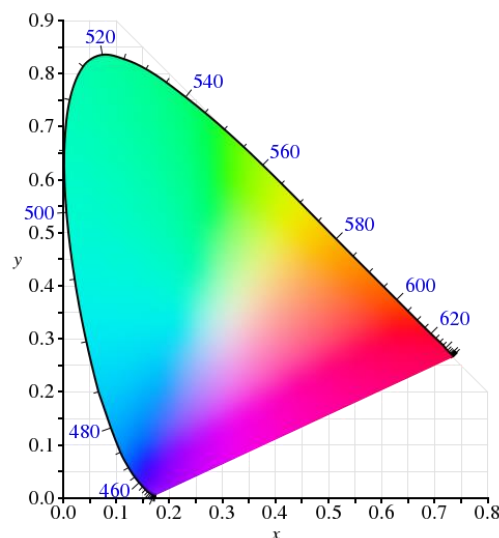
Fonte: adaptado de Oliveira (2012).

2.2.1 Diagrama de cromaticidade CIE

Na década de 1920, experimentos foram conduzidos para mapear o espaço de cor percebido pelos humanos. Uma cor espectral pode ser definida uma cor composta por um único comprimento de onda de luz no espectro visível ou por uma banda relativamente estreita de comprimentos de onda, também conhecida como luz monocromática. Cada comprimento de onda da luz visível é percebido como uma cor espectral, em um espectro contínuo que varia desde o roxo até o vermelho.

O diagrama de cromaticidade proposto pela CIE (Comissão Internacional de Iluminação), mostrado na Figura 6, oriundo de uma transformação matemática, representa, na periferia, as cores puras, ou seja, as radiações monocromáticas. A linha que fecha o diagrama, ligando as duas extremidades do espectro visível, é chamada de direita das púrpuras, já que é composta pelas radiações monocromáticas azul (420 nm) e vermelha (680 nm).

Figura 6 – Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

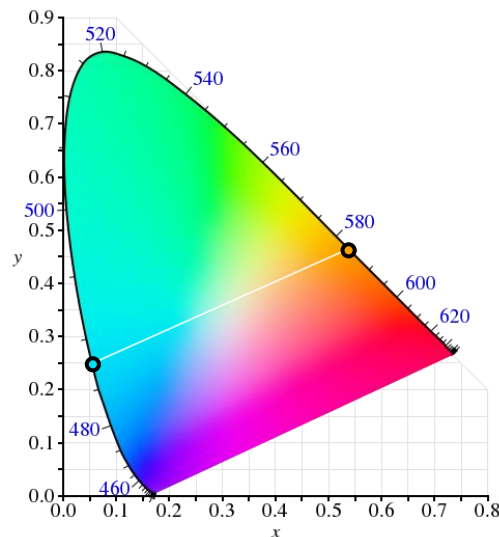


Fonte: Wikipedia (2018).

No interior dessa região, temos combinações dessas cores puras. Uma linha reta entre quaisquer dois pontos no diagrama mostra todas as cores que podem ser produzidas misturando essas cores, como mostrado na Figura 7. Diferentes pontos na linha representam diferentes combinações das duas cores nos pontos finais da linha. Estendendo-se tal ideia para uma combinação de três cores, têm-se um triângulo, chamado gamut, como mostrado na Figura 8. A área no interior do gamut mostra todas as cores que podem ser obtidas combinação as cores

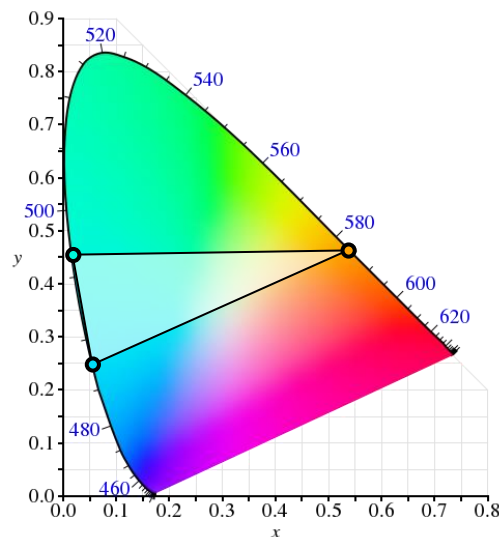
das arestas. Displays de TVs e computadores utilizam três diferentes cores de pixel para gerar combinações das outras cores exibidas.

Figura 7 – Representação das diferentes cores possíveis geradas pela combinação de duas cores espectrais.



Fonte: adaptado de Wikipedia (2018).

Figura 8 – Representação do gamut gerado a partir da combinação de três cores espectrais.



Fonte: adaptado de Wikipedia (2018).

Esta padronização leva em consideração a medida de cores por meio das funções de combinação de cor. A medição se baseia na possibilidade de representar qualquer cor como uma combinação de três cores primárias: o vermelho, o verde e o azul. As integrais espectrais, também chamadas de valores triestímulo, X , Y e Z são substituídas para as cores primárias

necessárias e dependem de parâmetros físicos tais como comprimento de onda e distribuição espectral de energia. A equação (1) fornece o sistema de equações:

$$X = \int x' P(\lambda) d\lambda \quad Y = \int y' P(\lambda) d\lambda \quad Z = \int z' P(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

em que $P(\lambda)$ é o espectro de luminescência das amostras, fornecendo a intensidade de emissão para cada região do visível, e os valores de λ para as componentes x' , y' e z' são 599 (vermelho), 555 (verde) e 446 nm (azul), respectivamente.

A partir dos valores triestímulo, pode-se obter as coordenadas de cromaticidade em x e y pelo sistema mostrado na equação (2).

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (2)$$

2.2.2 Fotoluminescência no CCTO

O Quadro 2 abaixo apresenta um resumo da resposta fotoluminescente de estudos realizados no CCTO, envolvendo a influência de dopantes, tratamentos térmicos, temperaturas de sinterização e métodos de síntese.

Quadro 2 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos, temperaturas de sinterização e métodos de síntese no CCTO e sua influência na resposta fotoluminescente.

(continua)

Referência	Amostra (<i>forma</i>)	Método	Emissão
PARRA et al., 2008	CCTO (<i>filme</i>)	sol-gel, substrato Si/SiO ₂ , TT 700 °C	554 nm ●
	CCTO (<i>filme</i>)	sol-gel, substrato vidro, TT 600 °C	540 nm ● 790 nm ●
MOURA et al., 2013	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico, TT 300 °C	590 nm ●
	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico, TT 400 °C	590 nm ●
	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico, TT 500 °C	590 nm ●
	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico, TT 600 °C	550 nm ●
	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico, TT 700 °C	490 nm ●
	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico, TT 800 °C	480 nm ●
OLIVEIRA et al., 2013	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (CCTO) (<i>pó</i>)	estado sólido	440 nm ●
	Ca ₂ Cu ₂ Ti ₄ O ₁₂ (CCTO/CTO) (<i>pó</i>)	estado sólido	440 nm ●

Quadro 2 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos, temperaturas de sinterização e métodos de síntese no CCTO e sua influência na resposta fotoluminescente.

(continuação)

Referência	Amostra (<i>forma</i>)	Método	Emissão
OLIVEIRA et al., 2013	CaTiO ₃ (CTO) (<i>pó</i>)	estado sólido	440 nm ● 600 nm ●
SEQUINEL et al., 2014	CF-500 °C (<i>filme</i>)	precursor polimérico	455 nm ● 525 nm ●
	CF-600 °C (<i>filme</i>)	precursor polimérico	450 nm ● 515 nm ● 590 nm ●
	CF-500 °C (<i>filme</i>)	precursor polimérico	455 nm ● 525 nm ●
	CF-600 °C (<i>filme</i>)	precursor polimérico	450 nm ● 515 nm ● 590 nm ●
	CF-700 °C (<i>filme</i>)	precursor polimérico	456 nm ● 533 nm ● 614 nm ●
	CF-500 °C + PT (<i>filme</i>)	precursor polimérico, tratamento com pressão	460 nm ● 530 nm ● 580 nm ●
	CF-600 °C + PT (<i>filme</i>)	precursor polimérico, tratamento com pressão	450 nm ● 500 nm ●
	CF-700 °C + PT (<i>filme</i>)	precursor polimérico, tratamento com pressão	452 nm ● 505 nm ● 559 nm ● 610 nm ● 663 nm ●
	PF (<i>filme</i>)	pressão	455 nm ● 529 nm ● 598 nm ● 657 nm ●
MOURA et al., 2016	CCTO (<i>pó</i>)	precursor polimérico	490 nm ●
	CCTO : 5% Zr (<i>pó</i>)		520 nm ●
	CCTO : 10% Zr (<i>pó</i>)		520 nm ●
	CCTO : 15% Zr (<i>pó</i>)		535 nm ●
HUANG et al., 2017	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (<i>bulk</i>)	estado sólido	545 nm ●
	Ca _{0,95} Sr _{0,05} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (<i>bulk</i>)		550 nm ●
	Ca _{0,9} Sr _{0,1} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (<i>bulk</i>)		555 nm ●
	Ca _{0,8} Sr _{0,2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (<i>bulk</i>)		555 nm ●
OLIVEIRA et al., 2017	CCTO/CTO (<i>pó</i>)	estado sólido, moagem por 24h	450 nm ●
	CCTO/CTO (<i>pó</i>)	estado sólido, moagem por 48h	450 nm ●

Quadro 2 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos, temperaturas de sinterização e métodos de síntese no CCTO e sua influência na resposta fotoluminescente.

(conclusão)

Referência	Amostra (<i>forma</i>)	Método	Emissão
FELIX et al., 2018	CCTO (bulk)	estado sólido, 10% pO ₂	435 nm ● 505 nm ● 575 nm ●
	CCTO (bulk)	estado sólido, 21% pO ₂	440 nm ● 525 nm ● 605 nm ●
	CCTO (<i>bulk</i>)	estado sólido, 50% pO ₂	455 nm ● 525 nm ● 605 nm ●
	CCTO (<i>bulk</i>)	estado sólido, 75% pO ₂	470 nm ● 530 nm ● 590 nm ●
	CCTO (<i>bulk</i>)	estado sólido, 100% pO ₂	450 nm ● 525 nm ● 600 nm ●
ORREGO et al., 2018	CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ (<i>pó</i>)	estado sólido	450 nm ● 505 nm ●
	CaSr _{0,15} Cu _{2,85} Ti ₄ O ₁₂ (<i>pó</i>)	estado sólido	450 nm ● 530 nm ● 625 nm ●
	CaSr _{0,3} Cu _{2,7} Ti ₄ O ₁₂ (<i>pó</i>)	estado sólido	435 nm ● 550 nm ● 640 nm ●
	CaSr _{1,5} Cu _{1,5} Ti ₄ O ₁₂ (<i>pó</i>)	estado sólido	450 nm ● 550 nm ● 600 nm ● 640 nm ●
	CaSr _{2,7} Cu _{0,3} Ti ₄ O ₁₂ (<i>pó</i>)	estado sólido	430 nm ● 480 nm ● 535 nm ● 600 nm ● 700 nm ●
	CaSr ₃ Ti ₄ O ₁₂ (<i>pó</i>)	estado sólido	425 nm ● 480 nm ● 535 nm ● 580 nm ● 670 nm ●

Fonte: produção da própria autora.

Parra et al. (2008) estudaram a fotoluminescência em filmes finos de CCTO. O material depositado no substrato de Si/SiO₂ e tratado a 700 °C apresentou duas emissões quando excitado com laser de argônio ($\lambda_{Ar} = 488 \text{ nm}$), uma emissão a 554 nm, com forte emissão na

região do verde, e outra a 800 nm, com fraca emissão na região do vermelho. O material depositado no substrato de vidro e tratado a 600 °C mostrou um espectro com bandas de menor intensidade localizadas, também, a 540 nm e a 790 nm, sendo essa alteração na intensidade causada pela temperatura de tratamento térmico. A emissão localizada a 544 nm indica que o cluster de $[TiO_5]$ é rodeado por quatro clusters de $[CaO_{12}]$ enquanto àquela a 800 nm indica que o cluster de $[TiO_5]$ é rodeado por quatro clusters de $[CuO_{12}]$. As bandas também poderiam ser associadas aos clusters $[CaO_{11} V_o]$ e $[TiO_5 V_o]$, e $[CuO_{11} V_o]$ e $[TiO_5 V_o]$, respectivamente, em que V_o representa as vacâncias de oxigênio. Segundo o estudo, as vacâncias de oxigênio geram níveis de energia no *band gap*, favorecendo a fotoluminescência.

Moura et al. (2013) pesquisaram a propriedade fotoluminescente de pós de CCTO tratados termicamente nas temperaturas de 300 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C por 2 horas. O material tratado a 700 °C apresentou banda intensa e ampla a 490 nm na região do azul. A resposta fotoluminescente apresentou-se fortemente dependente das condições de tratamento térmico, mostrando que altas temperaturas causam redução dos defeitos ou desordem do material. O material desordenado é, inicialmente, composto do polímero precursor, que apresenta fraca fotoluminescência. A intensidade da emissão fotoluminescente aumenta com a eliminação da matéria orgânica. Tal intensidade está, provavelmente, associada com o nível de organização da estrutura e com a transferência de carga que ocorre entre os íons cálcio, cobre e titânio.

Oliveira et al. (2013) analisaram a correlação entre a fotoluminescência e defeitos estruturais na estequiometria $Ca_{1+x}Cu_{3-x}Ti_4O_{12}$ com $x = 0,0; 1,0; 3,0$. A fase pura do CCTO não apresentou resposta fotoluminescente a nível de detecção do aparelho. As amostras com $x = 1,0; 3,0$ apresentaram uma banda a 440 nm, com maior intensidade na amostra em que $x = 1,0$. A intensidade da resposta fotoluminescente foi relacionada aos defeitos estruturais nas fases de CCTO (vacâncias de oxigênio) e de CTO (distorções), causando estado de ordem-desordem, que influenciam nos processos de transferência de carga.

Sequinel et al. (2014) estudaram o efeito da pressão de ar na fotoluminescência de filmes finos de CCTO. A deconvolução do espectro fotoluminescente foi realizada para as amostras CF-700 °C e CF-700 °C + PT, sintetizadas pelo método de precursores polímeros e tratadas termicamente a 700 °C, sendo a amostra PT submetida a um tratamento de pressão a 340 °C com pressão de ar de 2 MPa por 32 h. Tais sistemas foram submetidos à análise por estarem em forma cristalina, sendo os mais adequados para entender o efeito da pressão na estrutura do filme. A decomposição da amostra CF-700 °C sugere três componentes que formam a emissão fotoluminescentes. A componente azul corresponde à banda com máximo em 456 nm,

representando 56,34% da emissão. Outras duas componentes na região do verde e laranja são observadas com menor contribuição à emissão total. A deconvolução da amostra CF-700 °C + PT descreve uma emissão principal na região do verde (559 nm) sendo a contribuição de 59,60% quando associada à banda com máximo em 505 nm, também na região do verde. Ademais, ocorre um aumento da emissão na região do laranja e vermelho (610 nm e 663 nm, respectivamente). Os resultados mostram uma influência positiva do tratamento de pressão nas propriedades ópticas, de modo que a pressão leva a um decréscimo do *band gap* do filme fino de CCTO, estimulando a emissão fotoluminescente em uma região de menor energia (maior comprimento de onda).

Moura et al. (2016) estudou o efeito de adições de Zr^{4+} e do tratamento térmico entre 300°C e 850°C na fotoluminescência de pós de CCTO. A composição CCTO : 5% Zr tratada a 750°C por 2 h exibiu maior fotoluminescência com banda máxima intensa e ampla a 520 nm e forte emissão a 490 nm, que pode ser controlada pela introdução de defeitos complexos no *gap*. Assim, o mecanismo responsável pela emissão fotoluminescente no sistema é originado como consequência da transferência de carga não apenas no formador de rede (TiO_6), mas também nos modificadores de rede (CaO_2 e CuO) e na mistura de *clusters* de TiO_x intercalados por átomos de Ca, Cu e Zr nos quais o TiO_6 está ligado a *clusters* CaO_{12} e/ou CuO_{12} , associados com *clusters* $[CaO_{11}.V_O^x]$, $[TiO_5.V_O^x]$, $[CuO_{11}.V_O]$ e $[TiO_5.V_O^{\bullet\bullet}]$.

Huang et al. (2017) sintetizaram cerâmicas com estequiometria $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$ ($x = 0,00, 0,05, 0,1, 0,2$) por reação em estado sólido. O *bulk* apresentou ampla emissão fotoluminescente com um máximo a 500 nm, sendo, provavelmente, associada ao nível de organização da estrutura. No CCTO, *clusters* octaédricos $[TiO_6]$ estão fortemente ligados, aumentando o grau de desordem da cerâmica e levou a uma maior emissão na cerâmica não dopada. A entrada de íons Sr^{2+} nos sítios do Ca^{2+} alongam as ligações Ti-O, aliviando o *cluster* $[TiO_6]$ e gerando maior simetria.

Oliveira et al. (2017) estudaram a emissão em pós compósitos de CCTO/CTO com diferentes tempos de moagem. Os compósitos exibiram uma ampla faixa de emissão fotoluminescente com intensidade máxima a 450 nm. A melhor qualidade cristalina, decorrente do maior período de moagem, resulta em uma configuração eletrônica aprimorada. Isto é evidente a médio alcance, e promove um aumento na intensidade relativa da banda de emissão, acompanhada de seu alargamento.

Felix et al. (2018) estudaram o efeito da pressão parcial de oxigênio durante a sinterização do *bulk* na resposta fotoluminescente de cerâmicas de CCTO. Notou-se que todos os espectros exibiram uma ampla faixa de emissão no espectro óptico visível. Esse tipo de banda de emissão

é associado a processos multifônicos e multiníveis, compostos de sub-bandas, que podem representar diferentes tipos de transições eletrônicas devido à existência de níveis de energia no *band gap* do material que são associados a defeitos estruturais específicos. Observou-se que o aumento da pressão parcial de oxigênio gera a diminuição de intensidade da fotoluminescência, porém sem modificações nas posições da banda, o que indica um aumento da ordenação a curto e médio alcance. Além disso, a diminuição da emissão em maiores comprimentos de onda sugere uma diminuição na concentração de defeitos específicos no material.

Orrego et al. (2018) estudaram a fotoluminescência em pós cerâmicos de CCTO preparados por reação em estado sólido modificados com Sr^{2+} , com estequiometria $\text{CaSr}_x\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, variando x entre 0,00 e 3,00. A espectroscopia de fotoluminescência mostrou ampla emissão na região do azul para as amostras $x=0,00$, $x=0,15$ e $x=0,30$, sendo explicadas pela presença de vacâncias de oxigênio, produzidas em óxidos ternários com mudanças na temperatura. A amostra $x=1,50$ não mostra emissão na região do violeta, sendo associada a defeitos profundos no *band gap* enquanto as amostras $x=2,70$ e $x=3,00$ apresentaram emissão no violeta e azul correspondente a defeitos superficiais no *band gap*. Os incrementos de Sr^{2+} geraram atenuação da emissão no verde, correspondente a menor quantidade de cargas auto-armadilhadas, menor interação entre elétron e buraco e recombinação doador-aceptor. A emissão na região do laranja-vermelho está presente nas amostras com Sr^{2+} , começando com emissão na região próxima ao vermelho e, com o aumento do conteúdo de estrôncio, a emissão se move para a região do laranja, sendo associada a defeito superficiais.

2.3 TERRAS RARAS

As terras raras, segundo recomendação da Comissão de Nomenclatura em Química Orgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), são o grupo de elementos que incluem os lantanídeos, o escândio e o ítrio. Ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos e, à época, a palavra "terra" era uma designação geral para óxidos metálicos. O termo "raras" é derivado do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo sua separação complexa (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

Os íons de terras raras agem como centros luminescentes quando adicionados a um material hospedeiro. Tais centros atuam de modo a introduzir novos níveis de energia no *band*

gap da matriz hospedeira, fazendo com que as transições entre os níveis produzam novas bandas de absorção e emissão (SOLÉ; BAUSA; JAQUE, 2005).

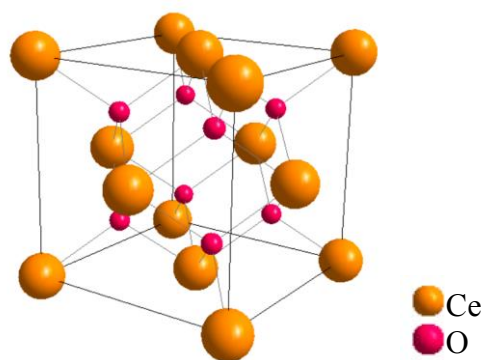
Materiais luminescentes dopados com lantanídeos são de grande interesse para a indústria óptico-eletrônica devido a suas excelentes capacidades de emissão de cores puras, ou seja, cores nas bordas do diagrama CIE de cromaticidade. Esses materiais têm sido aplicados em dispositivos para aplicações fotovoltaicas (PARK; CHO, 2014), diodos emissores de luz (WANG et al., 2014), tubos de raios catódicos (PUJOL et al., 2013), fotocatalisadores (LI et al., 2013), entre outros.

2.3.1 Óxido de cério

O cério é o membro mais abundante da série dos lantanídeos, sendo caracterizado quimicamente por possuir dois estados de valência (Ce^{3+} e Ce^{4+}), o que lhe permite diversas aplicações tecnológicas. Metais de terras raras são geralmente muito reativos com o oxigênio em atmosfera ambiente, sendo os óxidos os compostos mais estáveis. O composto CeO_2 , conhecido como dióxido de cério ou céria, é o óxido de cério mais estável em atmosfera ambiente (FERREIRA, 2011).

A céria possui estrutura cristalina cúbica do tipo fluorita com grupo espacial $Fm\bar{3}m$, como mostrado na Figura 9. A célula unitária apresenta parâmetro de rede de $5,4112\text{\AA}$ e é composta por 4 átomos de cério e 8 átomos de oxigênio. Nesse arranjo estrutural, o íon cério (Ce^{4+}) está coordenado a oito íons de oxigênio (O^{2-}), que, por sua vez, coordenam-se a quatro átomos de cério (Ce^{4+}), formando um arranjo tetraédrico.

Figura 9 – Representação da célula unitária do CeO_2 com estrutura cristalina do tipo fluorita.



Fonte: produção da própria autora.

A céria é considerado um dos óxidos de terras raras mais reativos e apresenta interessantes propriedades físicas e químicas, como alta capacidade de absorção e liberação de oxigênio na rede cristalina, elevada estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica e absorção UV (ultravioleta) (BARBOSA, 2018).

2.3.2 Fotoluminescência no CeO₂

O Quadro 3 abaixo apresenta um resumo da resposta fotoluminescente de estudos realizados na céria, envolvendo a influência de tratamentos térmicos, da diluição e do método de síntese.

Quadro 3 – Estudos de tratamentos térmicos, da diluição e do método de síntese na céria e sua influência na resposta fotoluminescente.

Referência	Amostra (<i>forma</i>)	Método	Emissão
MORSHED et al., 1997	CeO ₂ (<i>filme fino</i>)	ablação de laser pulsado	470 nm ●
	CeO ₂ (<i>filme fino</i>)	ablação de laser pulsado, TT 900°C 10 min	500 nm ●
	CeO ₂ (<i>filme fino</i>)	ablação de laser pulsado, TT 1000°C 5 min	400 nm ●
YU; CÖLFEN; FISCHER, 2004	CeO ₂ 0,033 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	422 nm ●
	CeO ₂ 0,025 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	422 nm ●
	CeO ₂ 0,0167 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	422 nm ●
	CeO ₂ 0,00833 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	405 nm ●
	CeO ₂ 0,00417 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	389 nm ●
	CeO ₂ 0,00209 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	382 nm ●
	CeO ₂ 0,00105 M (<i>nanopartícula</i>)	método hidrotérmico	368 nm ●
SATHYAMURTHY, S. et al., 2005	CeO ₂ concentração original (<i>nanopartícula</i>)	rota de micelas inversa	410 nm ●
	CeO ₂ solução diluída (<i>nanopartícula</i>)	rota de micelas inversa	360 nm ●
	CeO ₂ após purga de argônio (<i>nanopartícula</i>)	rota de micelas inversa	360 nm ●
PHOKA et al., 2009	CeO ₂ (<i>nanopartícula</i>)	soluções de poli(vinil pirrolidona)	406 nm ● 420 nm ● 483 nm ● 530 nm ●

Fonte: produção da própria autora.

Morshed et al. (1997) relataram fotoluminescência a aproximadamente 470 nm em filmes finos de CeO_2 depositados em substrato de Si (111) por ablação de laser pulsado, sendo a emissão atribuída à Ce_6O_{11} .

Yu, Cölfen e Fischer (2004) observaram uma emissão azul forte em nanopartículas de CeO_2 , com um pico a 422 nm. Decréscimos na concentração de nanopartículas de CeO_2 causam o deslocamento dos picos, de modo que a emissão na região azul se desloca para a região do violeta. A emissão na região do azul e violeta observadas nas diferentes concentrações foram explicadas pela transição de carga da banda 4f para a banda de valência do CeO_2 .

Sathyamurthy et al. (2005) reportaram emissão fotoluminescente a 410 nm em nanopartículas de CeO_2 com concentração original. Quando diluída, a solução mostrou deslocamento da emissão para 360 nm. Tal resultado é consistente com o reportado na literatura, sendo explicado também pela transição de carga da banda 4f para a banda de valência do CeO_2 (FEI et al., 2001; CHEN et al., 2007). A fim de checar a influência do gás de purga, mostrando que o espectro fotoluminescente não se alterou.

Phoka et al. (2009) reportaram forte e ampla emissão a 406 nm, forte emissão na região do azul a 420 nm, emissão no azul-verde a 483 nm e fraca emissão na região do verde a 530 nm. As fracas emissões são, possivelmente, resultantes de defeitos superficiais nas nanopartículas de CeO_2 e a baixa intensidade da emissão verde pode ser gerada pela baixa densidade de vacâncias de oxigênio. A banda a 406 nm é originada a partir do defeito existente entre o estado 4f do cério e 2p do oxigênio.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar, por reação em estado sólido, pós cerâmicos de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : x\% \text{Ce}^{4+}$, com $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$, e estudar suas respostas ópticas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

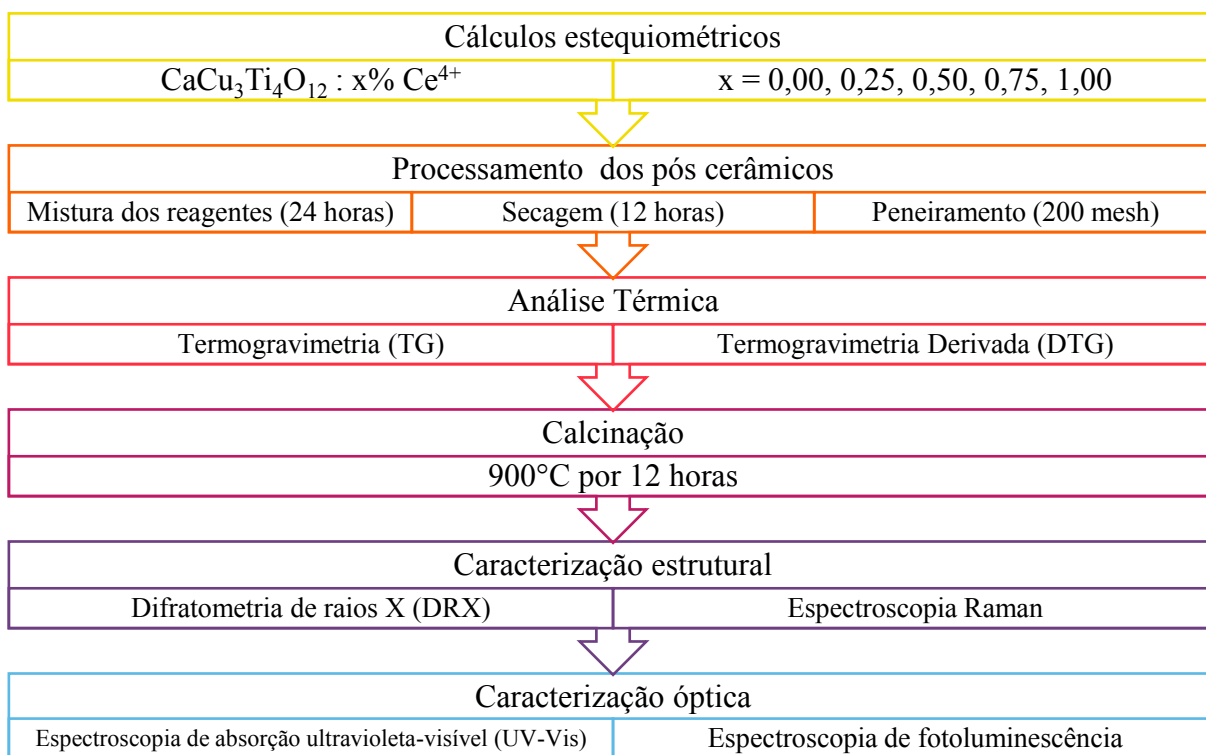
Os objetivos específicos incluem:

- fabricar pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : x\% \text{Ce}^{4+}$, com $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$, por reação em estado sólido;
- caracterizar termicamente os pós obtidos, mediante técnicas de análise termogravimétrica para a determinação de temperatura de calcinação;
- analisar estruturalmente os pós calcinados utilizando a técnica de difratometria de raios X;
- caracterizar vibracionalmente os pós cerâmicos por meio da técnica de espectroscopia Raman, determinando a estrutura a curto alcance;
- caracterizar opticamente os pós cerâmicos à base de CCTO utilizando as técnicas de UV-vis e fotoluminescência.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Cerâmicas à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : x\% \text{Ce}^{4+}$, com valores $x = 0,00, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$, foram preparadas pelo método convencional de mistura de reagentes, amplamente utilizado na indústria eletroeletrônica para a fabricação de cerâmicas. Para caracterização foram aplicados diferentes métodos sobre as amostras na forma de pó. A Figura 10 esquematiza a metodologia utilizada para processamento e caracterização dos pós cerâmicos.

Figura 10 – Metodologia de processamento e técnicas utilizadas para caracterização dos pós à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : x\% \text{Ce}^{4+}$.



Fonte: produção da própria autora.

4.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Inicialmente, foram realizados os cálculos estequiométricos para se determinar as quantidades a serem utilizadas de cada um dos reagentes. Os reagentes precursores utilizados foram CaCO_3 , CuO , TiO_2 e CeO_2 .

Na Tabela 1, a seguir, são encontradas as massas molares de interesse para elaboração dos cálculos.

Tabela 1 – Massas molares dos reagentes, dos íons metálicos e do titanato de cálcio e cobre.

Composto/Elemento	Massa molar (g/mol)
Cálcio (Ca)	40,0780
Cobre (Cu)	63,5460
Titânio (Ti)	47,8670
Cério (Ce)	140,1160
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	100,0869
Óxido de cobre (II) (CuO)	79,5454
Dióxido de titânio (TiO ₂)	79,8658
Óxido de cério (IV) (CeO ₂)	172,1148
Titanato de cálcio e cobre (CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂)	614,1768

Fonte: produção da própria autora.

Considerando-se 20,0000 gramas dos compostos CaCu₃Ti₄O₁₂ : x% Ce⁴⁺ (x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00), foram calculadas as quantidades dos óxidos a serem utilizadas no processamento. A quantidade de CaCO₃ necessária para a preparação dos pós de CaCu₃Ti₄O₁₂, é dada pelas equações (3) e (4).

$$m_{Ca} = \frac{40,0780g\ Ca}{1\ mol\ Ca} \times \frac{1\ mol\ Ca}{1\ mol\ CaCu_3Ti_4O_{12}} \times \frac{1\ mol\ CaCu_3Ti_4O_{12}}{614,1768g\ CaCu_3Ti_4O_{12}} \times 20,0000g\ CaCu_3Ti_4O_{12} = 1,3051g\ Ca \quad (3)$$

$$m_{CaCO_3} = \frac{100,0869g\ CaCO_3}{1\ mol\ CaCO_3} \times \frac{1\ mol\ CaCO_3}{1\ mol\ Ca} \times \frac{1\ mol\ Ca}{40,0780g\ Ca} \times m_{Ca} = 3,2592g\ CaCO_3 \quad (4)$$

Já para se achar a quantidade de CuO necessária para a preparação a preparação dos pós de CaCu₃Ti₄O₁₂, temos as equações (5) e (6).

$$m_{Cu} = \frac{63,5460g\ Cu}{1\ mol\ Cu} \times \frac{3\ mol\ Cu}{mol\ CaCu_3Ti_4O_{12}} \times \frac{1\ mol\ CaCu_3Ti_4O_{12}}{614,1768g\ CaCu_3Ti_4O_{12}} \times 20,0000g\ CaCu_3Ti_4O_{12} = 6,2079g\ Cu \quad (5)$$

$$m_{CuO} = \frac{79,5454g\ CuO}{1\ mol\ CuO} \times \frac{1\ mol\ CuO}{1\ mol\ Cu} \times \frac{1\ mol\ Cu}{63,5460g\ Cu} \times m_{Cu} = 7,7709g\ CuO \quad (6)$$

Por fim, para se achar a quantidade de TiO₂ necessária para a preparação a preparação dos pós de CaCu₃Ti₄O₁₂, temos as equações (7) e (8).

$$m_{Ti} = \frac{47,8670g Ti}{1 mol Ti} \times \frac{4 mol Ti}{mol CaCu_3Ti_4O_{12}} \times \frac{1 mol CaCu_3Ti_4O_{12}}{614,1768g CaCu_3Ti_4O_{12}} \times 20,0000g CaCu_3Ti_4O_{12} = 6,2349g Ti \quad (7)$$

$$m_{TiO_2} = \frac{79,8658g TiO_2}{1 mol TiO_2} \times \frac{1 mol TiO_2}{1 mol Ti} \times \frac{1 mol Ti}{47,8670g Ti} \times m_{Ti} = 10,4030g TiO_2 \quad (8)$$

As diferentes quantidades adicionadas de óxido de cério (IV) são calculadas pela equação (9).

$$m_{CeO_2 (x\%)} = \frac{172,1148g CeO_2}{1 mol CeO_2} \times \frac{1 mol CeO_2}{1 mol Ce} \times \frac{1 mol Ce}{140,1160g Ti} \times (20 \times x\%)g Ce \quad (9)$$

A Tabela 2 resume a quantidade utilizada dos reagentes precursores para cada composição.

Tabela 2 – Quantidade dos reagentes precursores.

Composição	Massa dos reagentes (g)			
	CaCO ₃	CuO	TiO ₂	CeO ₂
CCTO : 0,00% Ce ⁴⁺	3,2592	7,7709	10,4030	0,0000
CCTO : 0,25% Ce ⁴⁺	3,2592	7,7709	10,4030	0,0614
CCTO : 0,50% Ce ⁴⁺	3,2592	7,7709	10,4030	0,1228
CCTO : 0,75% Ce ⁴⁺	3,2592	7,7709	10,4030	0,1843
CCTO : 1,00% Ce ⁴⁺	3,2592	7,7709	10,4030	0,2457

Fonte: produção da própria autora.

4.2 PROCESSAMENTO DOS PÓS CERÂMICOS À BASE DE CCTO

Os reagentes precursores utilizados eram da marca Sigma-Aldrich com pureza de 99,9% na forma de pó. As quantidades calculadas, mostradas no item 4.1, foram pesadas em balança analítica Shimadzu modelo AUY220 do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá.

Posteriormente, os reagentes foram misturados mecanicamente durante 24 horas em moinho rotatório Solab modelo SL-35 localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. Foi utilizado recipiente de polietileno, bolas de zircônia estabilizadas com ítria e álcool isopropílico P.A. em

relação de 20 mL/10 g de pó, com objetivo de garantir a homogeneização adequada e minimizar a formação de aglomerados.

Em seguida, o conteúdo homogeneizado foi passado em peneira para separação das bolas de zircônia, sendo a mistura cerâmica vertida em um recipiente refratário. A fim de volatilizar a água e o álcool presentes na mistura, esta permaneceu durante 12 horas em estufa de secagem e esterilização FANEM modelo 315 SE localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá.

Os pós secos foram desaglomerados com almofariz e pistilo de ágata devido à sua alta resistência à abrasão. Em seguida, os pós foram granulados em peneira 200 mesh (abertura 74µm) com auxílio de um pincel.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS À BASE DE CCTO

4.3.1 Análise térmica

A análise térmica foi realizada com a finalidade de determinar a variação de massa sofrida pelos materiais em função da temperatura, enquanto submetida a uma programação controlada de temperatura, permitindo a determinação das temperaturas de calcinação apropriadas para cada estequiometria.

Duas técnicas de análise térmica foram utilizadas: termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Para as análises foi utilizado um analisador termogravimétrico simultâneo SII-Nanotechnology Inc. - Seiko modelo EXSTAR 6000, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. As condições de ensaio para a análise foram temperatura de início de 30°C, temperatura de final de 1000°C, taxa de aquecimento de 5°C/min em atmosfera de ar sintético e cadinho de alumina.

Após caracterização térmica, os pós foram calcinados a 900°C em forno tipo mufla EDG modelo 3000, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. Os pós foram calcinados em cadinhos cerâmicos de alumina, devido à sua alta estabilidade em temperaturas elevadas, característica primordial para evitar reações com o material estudado.

A calcinação foi realizada de acordo com a programação de temperatura apresentada na Tabela 3, a seguir.

Tabela 3 – Programação de temperatura da etapa de calcinação das cinco composições de pós cerâmicos.

Etapa	Temperatura	Tempo/Taxa
Aquecimento	Temperatura ambiente até 900°C	5°C/min
Manutenção da temperatura	900°C	12 horas
Resfriamento	900°C até temperatura ambiente	5°C/min

Fonte: produção da própria autora.

Após calcinação, os pós foram homogeneizados novamente em moinho rotatório em meio alcoólico por 12 horas, secos, desaglomerados em almofariz e peneirados em peneira 200 mesh.

4.3.2 Difratometria de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia provenientes de transições eletrônicas de níveis e/ou subníveis mais internos no átomo (LIMA; AFONSO; PIMENTEL, 2009). Um feixe de raios X, ao incidir em um cristal, interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (ALBERS et al., 2002). A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação (10)), que relaciona o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

sendo que n é um número inteiro que indica a ordem dos máximos de interferência construtiva, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático inicial, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para verificação da cristalinidade dos materiais e identificação das fases presentes nos pós cerâmicos após calcinação. Para a caracterização, utilizou-se difratômetro de raios X Bruker modelo D8 Advance Eco, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP, Campus de Guaratinguetá. Utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 25 mA em um intervalo de 15° a 120° no modo 2θ com passo de $0,02^\circ$.

Posteriormente, foi realizada análise quantitativa, por meio do refinamento de Rietveld, um método para a caracterização de todas as fases existentes que se baseia na comparação do padrão de difração de raios X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes (KÖNIG; POLLMANN; ANGÉLICA, 2002).

O modelo adaptado por Rietveld permite obtenção de parâmetros da estrutura cristalina como parâmetros de rede (a, b, c), ângulos entre os vetores da célula unitária (α , β , γ) e coordenadas atômicas (x, y, z).

Os difratogramas obtidos foram comparados com as cartas padrões ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), utilizando o *software TOPAS* (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe Germany).

A qualidade dos difratogramas é verificada por alguns indicadores estatísticos numéricos, nomeados valores Rietveld, que são utilizados durante o processo de iteração e, posteriormente, são utilizados para avaliar o desempenho. O R_p (*R-pattern*) quantifica a diferença entre os dados observados e calculados ponto a ponto, como mostrado na equação (11).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i \text{ observado}} - y_{i \text{ calculado}}|}{\sum_i |y_{i \text{ observado}}|} \quad (11)$$

Matematicamente, o R_{wp} (*R-weighted pattern*) é o índice que melhor reflete o refinamento, por ponderar o resíduo de forma que os dados de intensidade mais alta sejam mais importantes do que dados de baixa intensidade, sendo dado pela equação (12).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i \text{ observado}} - y_{i \text{ calculado}})^2}{\sum_i w_i (y_{i \text{ observado}})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Outro indicador utilizado é o R_{exp} (*R-expected*) para avaliar a qualidade dos dados, de modo que dados com mais ruído ou picos de menor intensidade terão maior R_{exp} , sendo descrito pela equação (13), em que ($N - P + C$) descreve o número de graus de liberdade, sendo que N é o número de pontos do difratograma, P é o número de parâmetros refinados e C é o número de equações de vínculo entre os parâmetros.

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_{i \text{ observado}})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

O GOF (*goodness-of-fit*) se relaciona à qualidade do ajuste entre o difratogramas calculado e o observado, como descrito na equação (14).

$$GOF = \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (14)$$

Por fim, para avaliar a qualidade do refinamento do modelo estrutural, ou seja, avaliar a qualidade do modelo para cada uma das fases, obtém-se o R_{Bragg} , descrito como função das intensidades integradas dos picos.

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_{hkl} I_{hkl} \text{observada} - I_{hkl} \text{calculada}}{\sum_{hkl} I_{hkl} \text{observada}} \quad (15)$$

4.3.3 Espectroscopia Raman

Como em todas as técnicas de espectroscopia, a espectroscopia Raman está baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Nesse caso, utiliza-se uma fonte monocromática de radiação, de modo que a radiação incidente interage com elétrons mais externos da matéria, podendo haver ou não transferência de energia.

No caso de haver transferência de energia, temos o chamado espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman, em que a radiação incidente é ligeiramente diferente da radiação espalhada, podendo ter energia menor ou maior que a do feixe incidente. Já quando não há transferência de energia, temos o chamado espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh, em que a radiação espalhada tem a mesma energia da radiação incidente (sem mudança nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional das moléculas) (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002).

Dessa forma, o espectro Raman registra a intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia dessa radiação. A diferença de energia entre a radiação incidente e espalhada corresponde à energia com que átomos expostos à radiação estão vibrando e é chamada de deslocamento Raman (*Raman shift*). Tal energia de vibração depende do tipo de átomo formador do material e da simetria com que esses átomos se encontram, fazendo com que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta muito importante na caracterização de materiais, pois possibilita a caracterização de tensões na estrutura do material, da flutuação de composição, de defeitos, de impurezas, etc. (FERREIRA, 2014). A espectroscopia Raman fornece informações sobre o grau de ordem/desordem local da rede cristalina, medindo os modos vibracionais e as respectivas bandas características do sistema analisado, determinando o ordenamento à curta distância das ligações.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em Espectrômetro Horiba Jobin Yvon modelo LabRAM HR 800, munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo

fabricante, localizado no laboratório Multiusuário II de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara. O espectro foi obtido utilizando-se laser de He-Ne de comprimento de onda de 632,81 nm.

4.3.4 Espectroscopia de absorção ultravioleta-visível

A espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-vis) consiste na incidência de uma fonte monocromática de radiação, com comprimentos de onda nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Fótons com comprimento de onda específico serão absorvidos pelas amostras, fornecendo informação sobre o *gap* de energia que apresentam uma ou várias fases em cada uma das amostras (GONZÁLEZ, 2015).

Os espectros UV-vis das amostras foram obtidos utilizando Espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis com esfera integradora, Lambda 1050 da Perkin Elmer localizado no laboratório Multiusuário I de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

O cálculo do valor de *gap* de energia (E_{gap}) pode ser feito por dois métodos distintos, propostos por Wood e Tauc (1972) e Kubelka e Munk-Aussig (1931). O segundo leva em consideração fenômenos de espalhamento da radiação com o material, permitindo obter um valor de *gap* mais preciso.

O valor de energia do *gap* e o coeficiente de absorção de um óxido semicondutor (α) são relacionados pela equação (16).

$$\alpha h\nu = C_1(R_\infty(h\nu - E_{gap}))^n \quad (16)$$

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

Neste trabalho, utilizou-se o método proposto por Kubelka e Munk-Aussig (1931) para determinação do *gap* de energia (E_{gap}), sendo a função de Kubelka-Munk dada pela equação (17), sendo R_λ a refletância em cada comprimento de onda, k o coeficiente de absorção molar dos pós e s o coeficiente de espalhamento.

$$F(R_\lambda) = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} = \frac{k}{s} \quad (17)$$

Plotou-se, então, a curva $(F(R_\lambda)h\nu)^2$ vs. Energia, na qual foi obtida a curva de tendência da região linear. A fim de obter a energia de *gap*, extrapola-se a curva de tendência e encontra-se o valor de energia para qual $y = 0$.

4.3.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Na espectroscopia de fotoluminescência, uma radiação monocromática, provida por um laser, é incidida na amostra, gerando um excesso de energia no material. Os fótons da fonte de radiação são absorvidos pelos elétrons presentes na amostra, os elétrons sofrem transições para estados excitados com energias maiores que do estado de equilíbrio. A energia absorvida é liberada no processo de decaimento dos elétrons na forma de fótons quando os elétrons retornam ao seu estado de equilíbrio (RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

O espectro de fotoluminescência foi obtido com a utilização de Espectrofluorímetro Modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon com excitação a 350 nm e varredura de 370 nm a 650 nm, localizado no laboratório Multiusuário II de Análises Químicas do Instituto de Química da UNESP, Campus de Araraquara.

A associação da espectroscopia de fotoluminescência com outras técnicas de caracterização estrutural, como a espectroscopia Raman, permite um conhecimento sobre o grau de ordem-desordem do material a mediano alcance.

O espectro de emissão pode apresentar forma assimétrica, o que indica existência de duas ou mais contribuições de emissão, ou seja, ocorre uma sobreposição de bandas. Inicialmente, é necessário um espectro com boa distribuição e fluidez. Para tal, realizou-se remoção dos ruídos indesejados que surgem durante a medida no *software* PeakFit® v. 4.12. Após a remoção dos ruídos indesejáveis, estimou-se a contribuição efetiva de cada pico de emissão pela deconvolução da curva fotoluminescente em gaussianas no *software* OriginPro® 2017. Para tal, é fixado um valor de comprimento de onda central para cada contribuição e determina-se a área sob as curvas gaussianas obtidas.

O diagrama de cromaticidade CIE foi obtido no *software* Origin® 2019 com uso do aplicativo *Chromaticity Diagram*, que permite obter as coordenadas de cromaticidade xy a partir do espectro fotoluminescente.

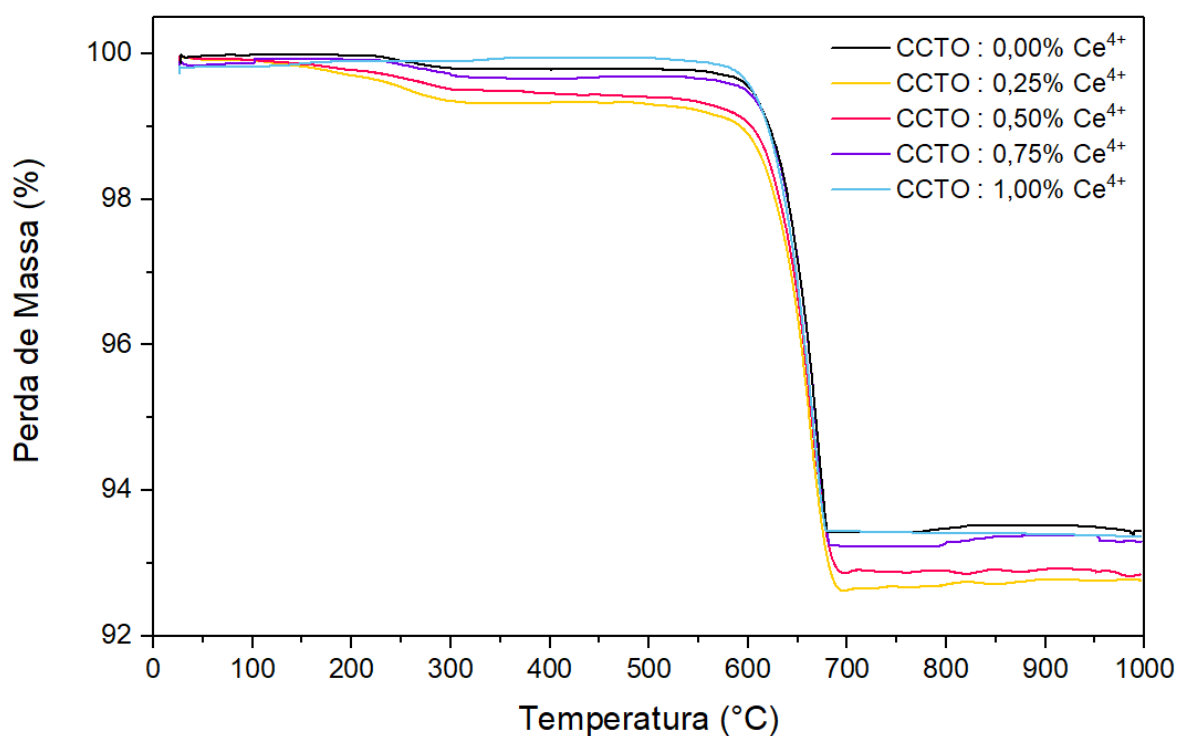
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE TÉRMICA

Os resultados da análise termogravimétrica dos diferentes pós sintetizados por reação em estado sólido são mostrados na Figura 11. A partir do gráfico, pode-se determinar que a temperatura ideal de calcinação para todas as composições é 900°C, temperatura em que o material atinge o equilíbrio térmico, isto é, uma ou várias fases encontram-se em equilíbrio termodinâmico, não havendo ganho ou perda de massa com a mudança de temperatura.

Pode-se observar que todas as amostras, com exceção da amostra com $x = 1,00\%$ de Ce^{4+} , apresentam duas perdas de massa. A primeira perda de massa ocorre entre 200°C e 350°C e se deve à saída de água adsorvida do material, como já descrito por outros autores (SUÁREZ, 2015; GONZÁLEZ, 2015). A segunda perda de massa, apresentada também pela amostra com $x = 1,00\%$ de Ce^{4+} , se deve à decomposição do precursor CaCO_3 , que se decompõe entre 600°C e 850°C (LI et al., 2017). Os valores de perda de massa para cada composição são mostrados na Tabela 4.

Figura 11 – Gráfico de termogravimetria (TG) dos pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopados com cério.



Fonte: produção da própria autora.

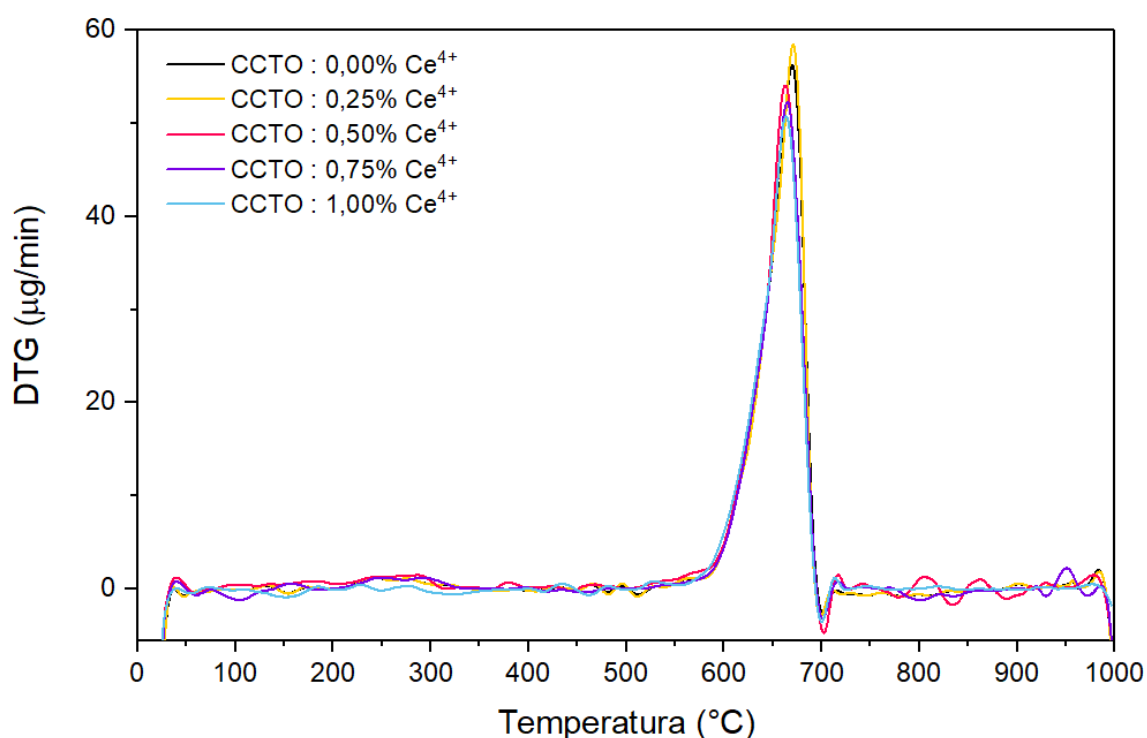
Tabela 4 – Valores de perda de massa obtidos na termogravimetria.

Amostra	Perda de massa (%) 200°C–350°C	Perda de massa (%) 600°C–850°C
CCTO 0,00% Ce ⁴⁺	0,2041	6,4555
CCTO 0,25% Ce ⁴⁺	0,6708	6,6637
CCTO 0,50% Ce ⁴⁺	0,5742	6,5305
CCTO 0,75% Ce ⁴⁺	0,3093	6,4536
CCTO 1,00% Ce ⁴⁺	0,0000	6,5784

Fonte: produção da própria autora.

Na Figura 12 são mostrados os resultados obtidos na termogravimetria derivada (DTG), em que é evidenciado o pico relativo à perda de massa entre 600°C e 850°C correspondente à decomposição do precursor CaCO₃. Observa-se, também, que para temperaturas acima de 700°C não há mudança significativa de massa. Em geral, a temperatura de calcinação escolhida é de 100°C acima da temperatura na qual o sistema não apresenta mais variações de massa. Dessa forma, poderia ser utilizada uma temperatura de 800°C, porém, com o intuito de ter um resultado comparativo com outros trabalhos do grupo de pesquisa (SUÁREZ, 2015; GONZÁLEZ, 2015), foi escolhida a temperatura de 900°C para a calcinação.

Figura 12 – Termogravimetria derivada (DTG) dos pós cerâmicos à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ dopados com cério.



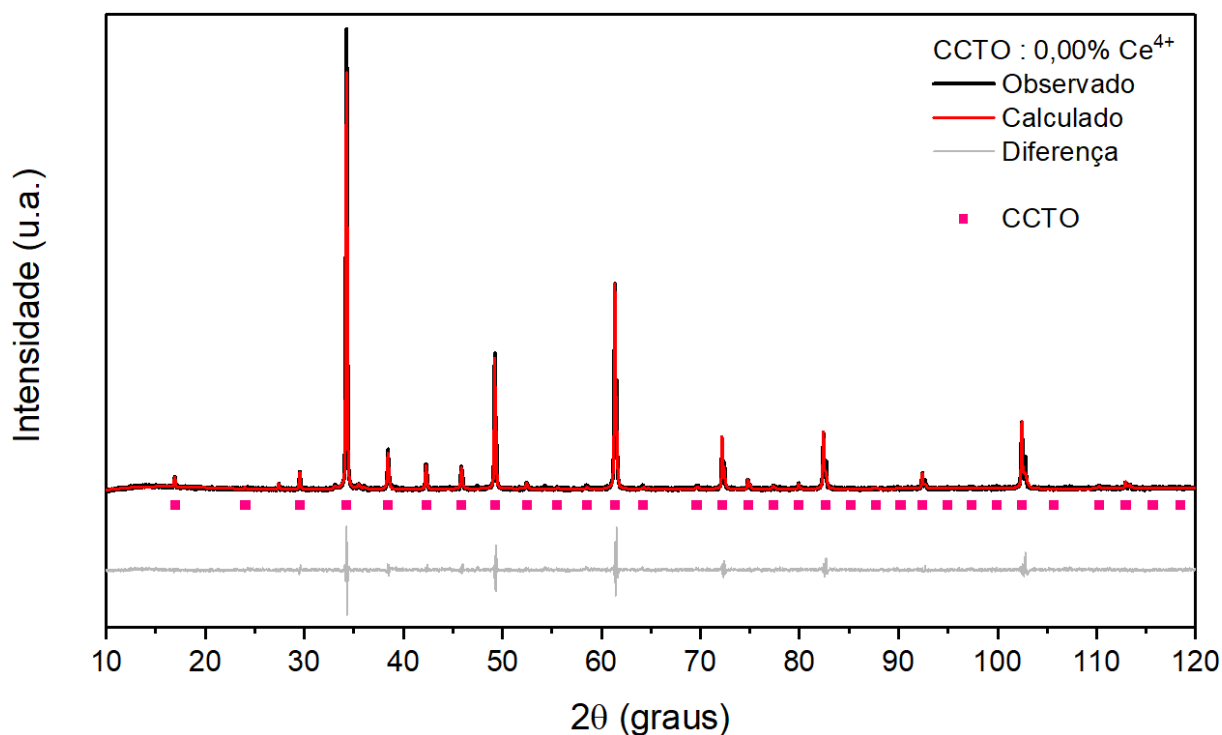
Fonte: produção da própria autora.

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As Figuras 13-17 mostram os resultados da análise de difração de raios X para os cinco pós cerâmicos. Pode-se observar que todas as amostras apresentam alta cristalinidade. A partir dos difratogramas e de sua indexação, pôde-se encontrar alta proporção da fase CCTO, especialmente para a amostra com $x = 0,00$, que é a única com fase pura de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. As demais amostras apresentam traços de fase de céria (CeO_2) e rutilo (TiO_2).

A Figura 13, correspondente a $x = 0,00\%$ de Ce^{4+} , mostra somente a presença da fase CCTO, com uma alta cristalinidade, indicando 900°C como uma temperatura adequada para obtenção do pó cerâmico. A partir do refinamento Rietveld, encontrou-se que o sistema cristaliza em uma estrutura cristalina do tipo perovskita com grupo espacial $Im\bar{3}$.

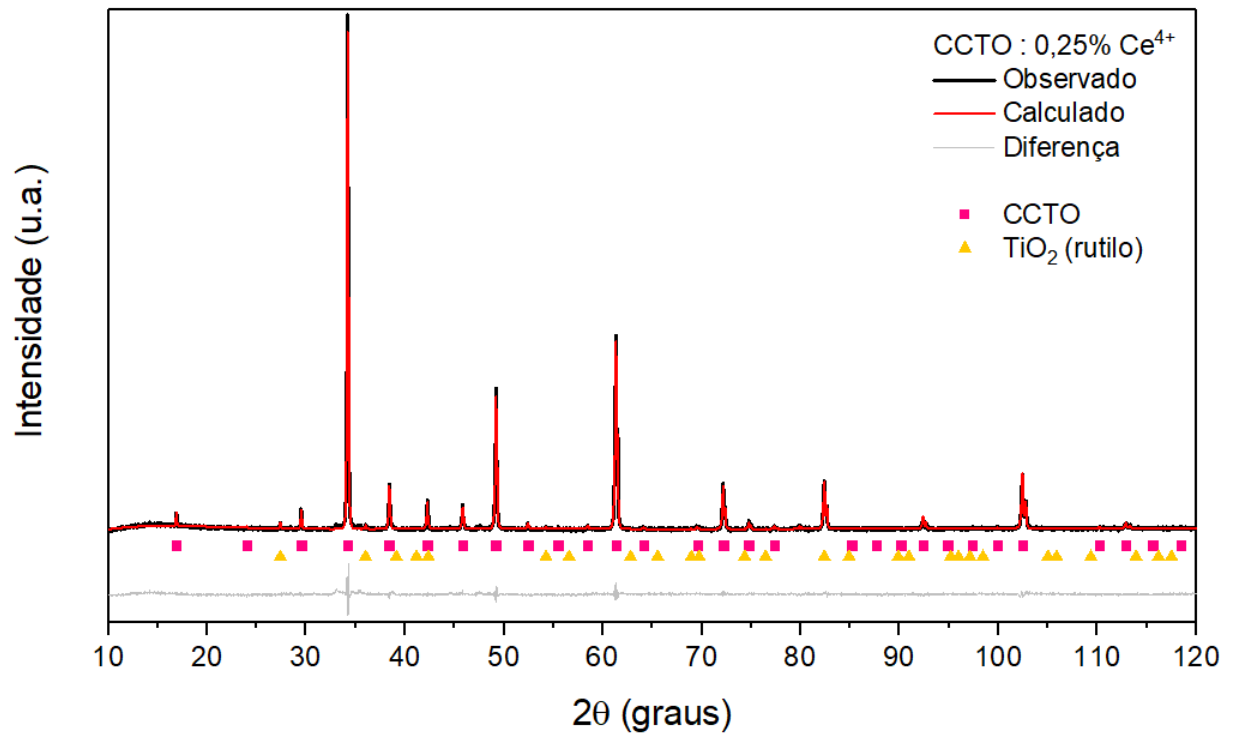
Figura 13 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,00% Ce^{4+} .



Fonte: produção da própria autora.

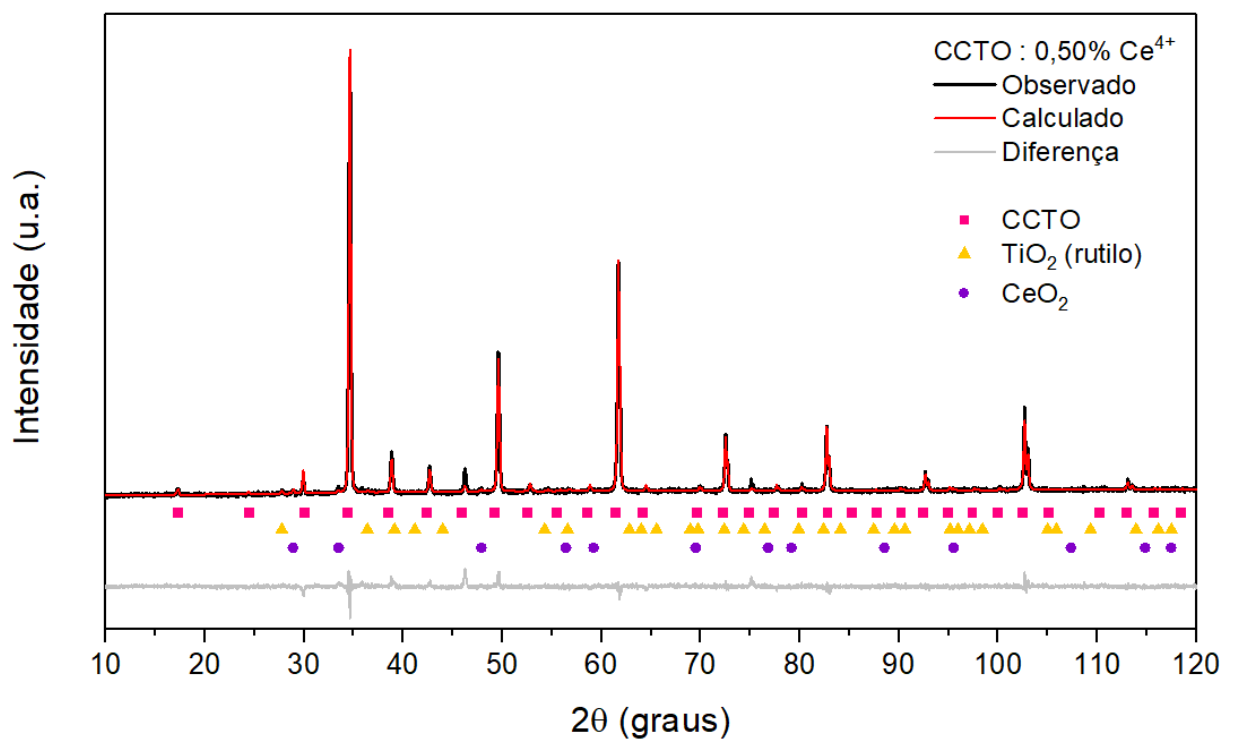
As Figuras 14-17 apresentam a indexação das amostras com $x = 0,25\%$ até $x = 1,00\%$ de Ce^{4+} mostrando as fases de céria (CeO_2) e rutilo (TiO_2), além do CCTO.

Figura 14 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,25% Ce^{4+} .



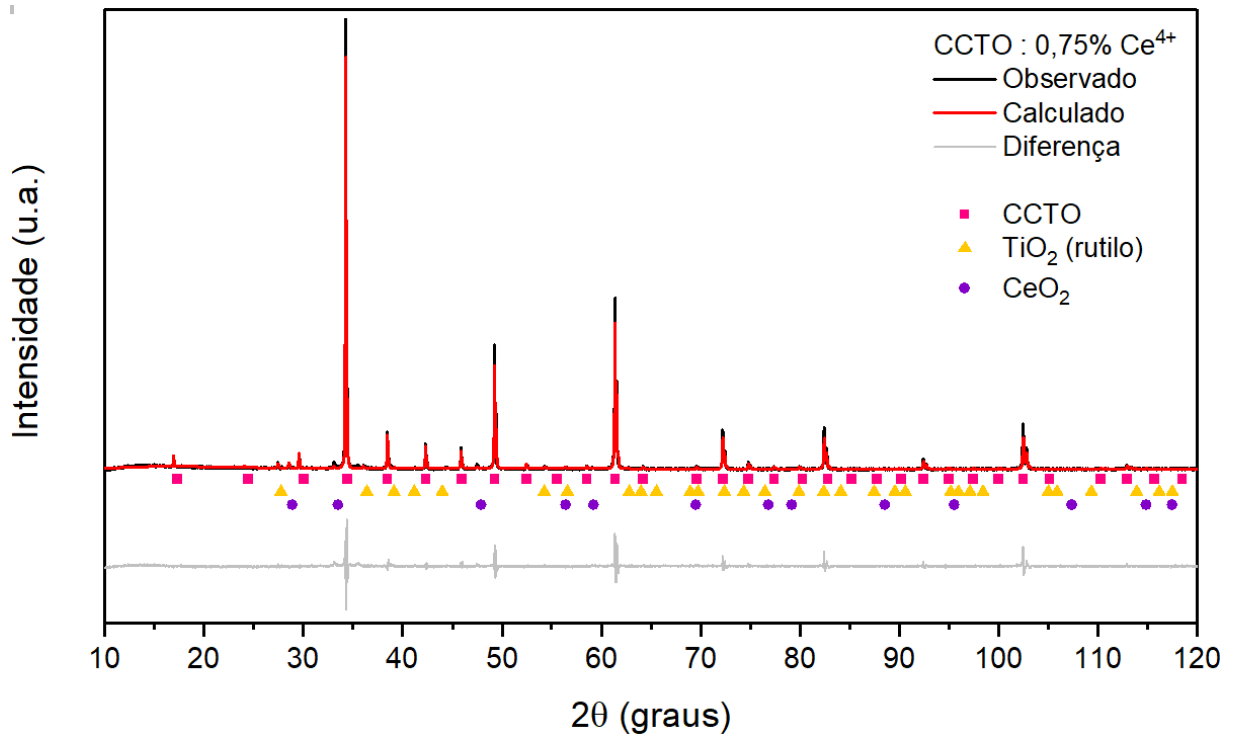
Fonte: produção da própria autora.

Figura 15 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,50% Ce^{4+} .



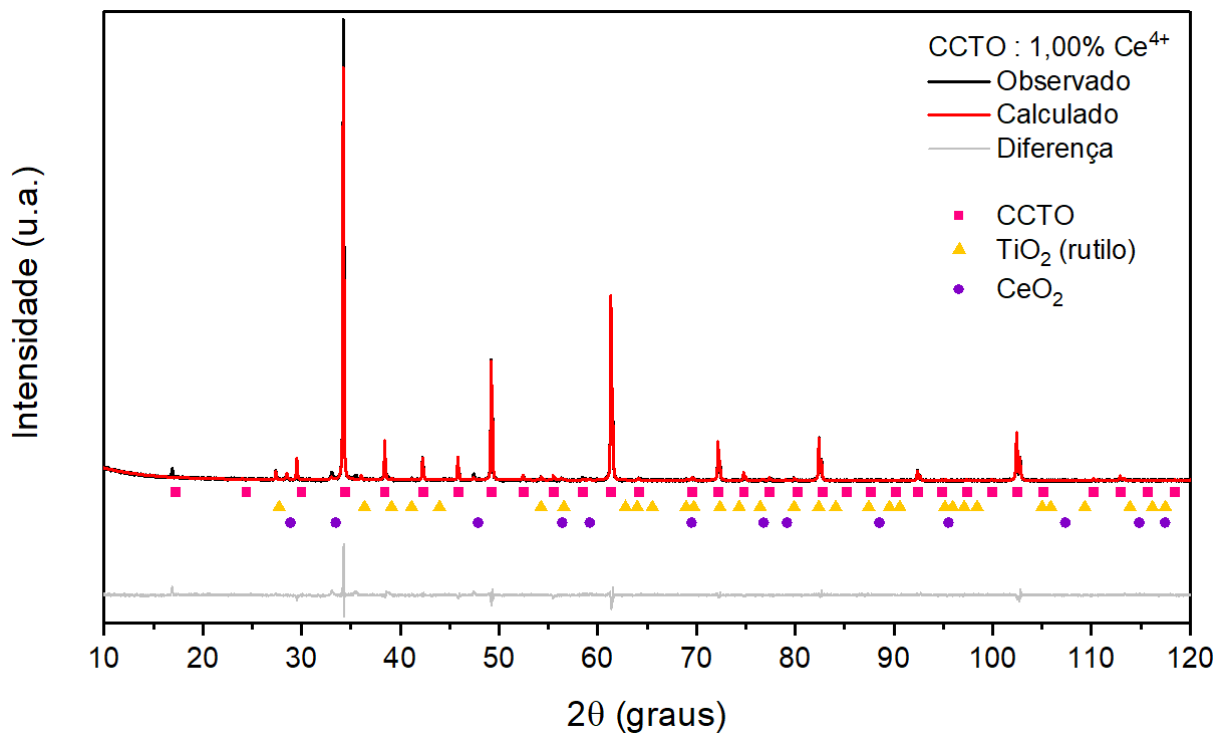
Fonte: produção da própria autora.

Figura 16 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 0,75% Ce^{4+} .



Fonte: produção da própria autora.

Figura 17 – Análise pico a pico da difratometria de raios X referente ao CCTO : 1,00% Ce^{4+} .



Fonte: produção da própria autora.

A amostra com $x = 0,25\%$ apresenta picos de difração de uma fase secundária de TiO_2 tetragonal e grupo espacial $P4_2/mnm$. As amostras $x = 0,50\%$, $x = 0,75\%$ e $x = 1,00\%$ apresentaram, além do rutilo, fase secundária de CeO_2 cúbico e grupo espacial $Fm\bar{3}m$.

A partir do refinamento Rietveld, obteve-se as porcentagens de cada uma das fases presentes nos pós cerâmicos, assim como parâmetros de rede e os valores Rietveld, mostrados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5 – Parâmetros de rede e porcentagem das fases de cada um dos pós cerâmicos.

Amostra	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$				TiO_2					CeO_2			
	a (Å)	Volume (Å ³)	Fase (%)	R_{Bragg}	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Fase (%)	R_{Bragg}	a (Å)	Volume (Å ³)	Fase (%)	R_{Bragg}
CCTO : 0,00% Ce^{4+}	7,3866	403,0266	100,00	3,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CCTO : 0,25% Ce^{4+}	7,3653	399,5449	95,87	1,13	4,5701	3,0000	62,6586	4,13	0,52	-	-	-	-
CCTO : 0,50% Ce^{4+}	7,4024	405,6207	98,69	2,61	4,6027	2,9614	62,7374	0,91	2,21	5,4139	158,6871	0,40	2,71
CCTO : 0,75% Ce^{4+}	7,3892	403,4552	97,99	2,91	4,5911	2,9609	62,4108	1,49	1,94	5,4061	157,9958	0,52	6,55
CCTO : 1,00% Ce^{4+}	7,3910	403,7449	97,73	4,04	4,5921	2,9580	62,3774	1,80	1,44	5,4095	158,2937	0,47	5,21

Fonte: produção da própria autora.

Tabela 6 – Valores Rietveld de cada um dos pós cerâmicos.

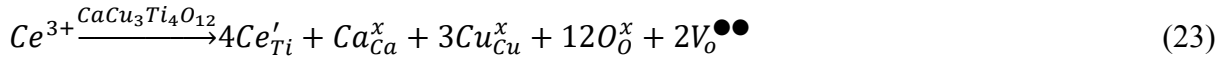
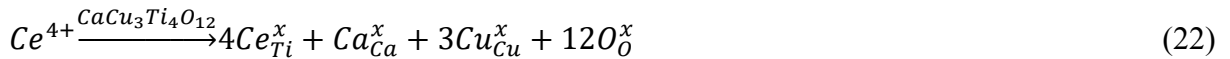
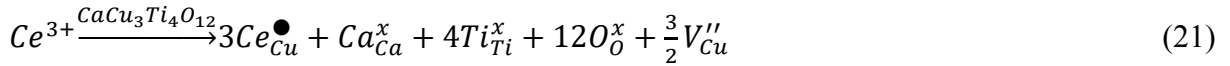
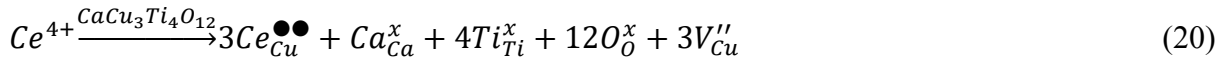
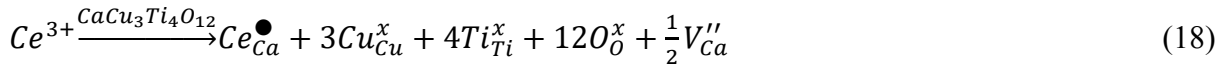
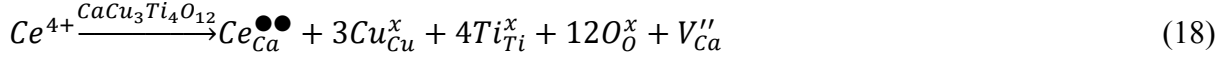
Amostra	Valores Rietveld			
	R_p	R_{exp}	R_{wp}	GOF
CCTO : 0,00% Ce^{4+}	3,98	3,79	5,24	1,38
CCTO : 0,25% Ce^{4+}	4,27	3,82	5,76	1,51
CCTO : 0,50% Ce^{4+}	4,34	4,25	5,97	1,41
CCTO : 0,75% Ce^{4+}	5,52	3,65	7,96	2,18
CCTO : 1,00% Ce^{4+}	4,18	3,63	5,82	1,60

Fonte: produção da própria autora.

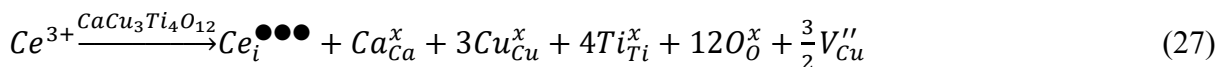
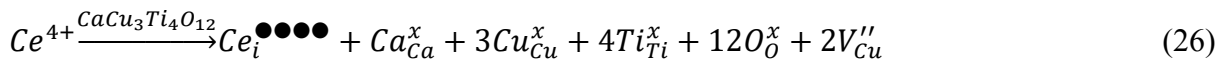
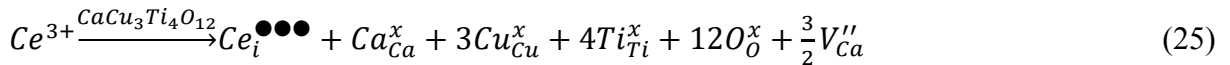
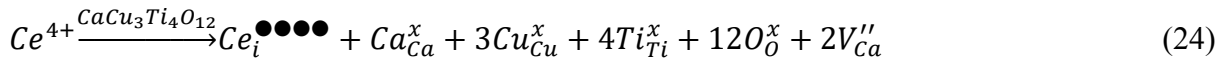
Quanto aos valores Rietveld, não existe uma regra geral com valores limite que indiquem valores confiáveis. Os índices medem não apenas quão bem o modelo estrutural se ajusta às intensidades de difração, mas também quão ajustado estão as informações de fundo e quão bem as posições de difração e as formas dos picos foram ajustadas. Dessa forma, é importante analisar-se os índices como um todo e sugere-se observar os dados observados e os padrões calculados graficamente, garantindo que o modelo é quimicamente plausível. A partir da Tabela 6, vê-se que os valores encontrados estão dentro do esperado e, a partir dos gráficos, vê-se que as curvas observada e calculada sugerem um modelo verossímil.

A fim de ilustrar as possibilidades para explicar a presença das fases de céria e rutilo, são dadas abaixo as equações de Kröger-Vink e as regras de Hume-Rothery.

As equações de (18) a (23) descrevem entrada dos íons Ce^{4+} e Ce^{3+} no sistema, de modo a ocupar e compartilhar sítios dos íons Ca^{2+} , Cu^{2+} ou Ti^{4+} .



Já as equações de (24) a (27) exibem a entrada de íons Ce^{4+} e Ce^{3+} deforma intersticial no sistema, gerando vacâncias de Ca^{2+} ou Cu^{2+} .

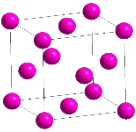
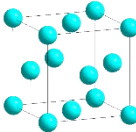
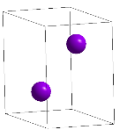
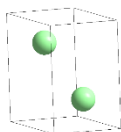


Aplicando-se as regras de Hume-Rothery é possível prever a possibilidade de substituição do íon cério na rede cristalina. As quatro regras básicas de Hume-Rothery envolvem:

1. tamanho atômico/iônico: átomos ou íons devem ter tamanho similar, raios devem distinguir em no máximo 15%;
2. estrutura: devem ser as mesmas;
3. valência química: soluto e solvente devem diferenciar-se na valência química em no máximo uma unidade;
4. eletronegatividade: devem ser as mais próximas possíveis.

Levando as quatro regras em consideração, obteve-se a Tabela 7.

Tabela 7 – Valores para as regras de Hume-Rothery.

Elemento	Ca	Cu	Ti	Ce
Raio atômico (Å)	2,31	1,40	2,15	2,48
Raio iônico (Å)	1,48	0,74	0,75	1,01 1,15
	cúbica de face centrada	cúbica de face centrada	hexagonal	hexagonal
Estrutura				
Valência	2+	2+	4+	4+ 3+
Eletronegatividade	1,00	1,90	1,54	1,12

Fonte: produção da própria autora.

Pela análise na Tabela 7, observa-se que, dentre as opções, há maior probabilidade de que o cério substitua o titânio na rede cristalina por cumprir as quatro regras propostas, ocupando a posição do formador de rede e gerando maior probabilidade de formação de fases secundárias, como relatado no trabalho de Orrego et al. (2018). Dessa forma, íons $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ entram no lugar de Ti^{4+} , de modo que os íons Ti^{4+} que saem da rede formam TiO_2 , aparecendo como fase secundária.

A presença da fase CeO_2 corresponde ao excesso de material que é produzido quando se ultrapassa o limite de substituição sólida devido às quantidades adicionadas no sistema

Uma possibilidade menos provável, partindo das regras de Hume-Rothery, é a entrada do íon $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ no sistema, compartilhando sítios com dos íons Ca^{2+} e Cu^{2+} .

A Tabela 8 abaixo ilustra as estequiometrias experimentais obtidas a partir do refinamento Rietveld, caso íons Ce^{4+} ou Ce^{3+} passem a ocupar sítios como formador de rede no lugar do Ti^{4+} .

Tabela 8 – Estequiometria experimental obtida no refinamento Rietveld de cada um dos pós com a entrada de íons Ce^{4+} ou Ce^{3+} no sistema.

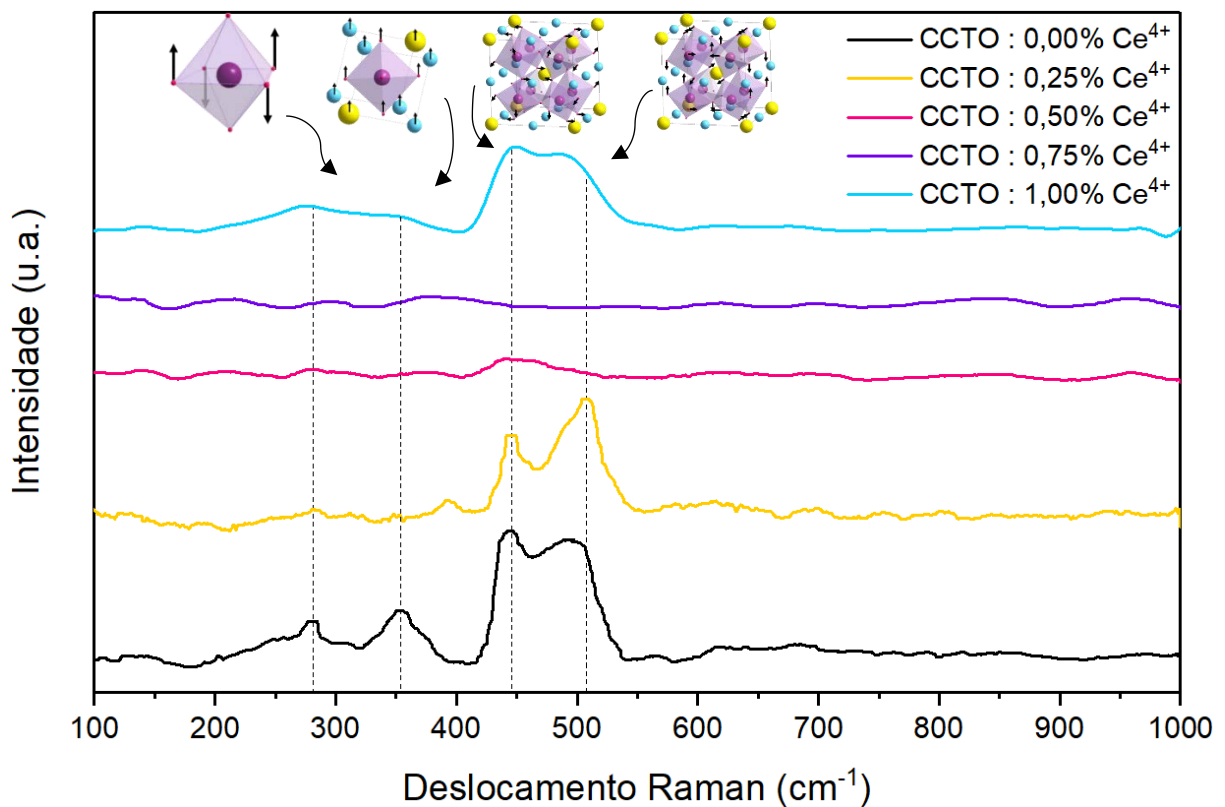
Amostra	Ce^{4+}		Ce^{3+}	
	Estequiometria	R_{Bragg}	Estequiometria	R_{Bragg}
CCTO : 0,00% Ce^{4+}	-	-	-	-
CCTO : 0,25% Ce^{4+}	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,70}\text{Ce}_{0,30}\text{O}_{12}$	1,08	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,69}\text{Ce}_{0,31}\text{O}_{12}$	1,52
CCTO : 0,50% Ce^{4+}	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,99}\text{Ce}_{0,01}\text{O}_{10,24}$	2,48	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,04}\text{Ce}_{0,96}\text{O}_{12}$	3,24
CCTO : 0,75% Ce^{4+}	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,26}\text{Ce}_{0,74}\text{O}_{12}$	3,65	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,62}\text{Ce}_{0,38}\text{O}_{12}$	1,74
CCTO : 1,00% Ce^{4+}	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{1,02}\text{Ce}_{2,98}\text{O}_{9,73}$	3,25	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{1,40}\text{Ce}_{2,60}\text{O}_{9,60}$	3,46

Fonte: produção da própria autora.

5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 18 apresenta o espectro Raman das amostras cerâmicas e os mecanismos de geração dos modos na estrutura cristalina.

Figura 18 – Espectro Raman dos pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopados com cério.



Fonte: produção da própria autora.

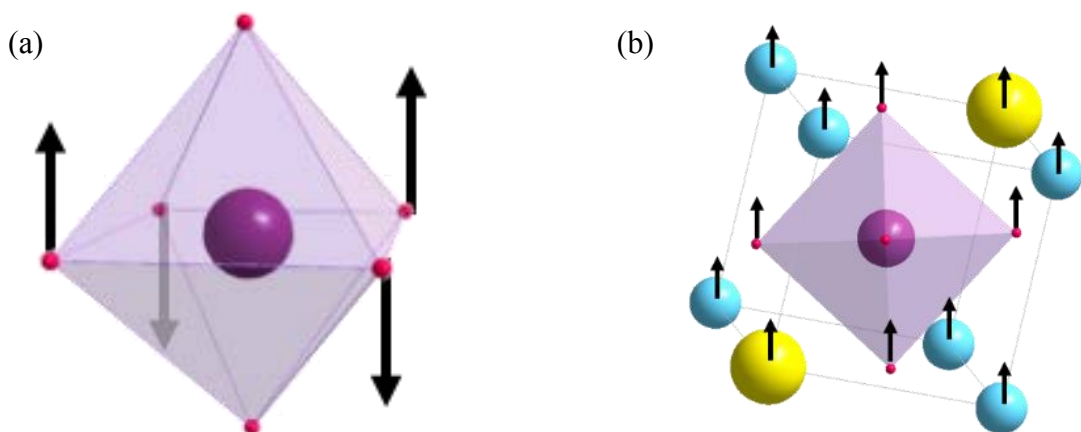
Alguns modos característicos da fase CCTO são facilmente identificáveis em 276 cm^{-1} e 355 cm^{-1} , sendo relacionados a modos de flexão das ligações O–Ti–O (OLIVEIRA, 2012), correspondentes ao movimento dos oxigênios no eixo Z no octaedro de Ti^{4+} (ORREGO et al., 2018), apresentados na Figura 19.

Já os modos em 443 cm^{-1} e 507 cm^{-1} são, também, característicos do octaedro de Ti^{4+} , porém representam o conjunto, sendo associados aos modos torcionais do *cluster* octaédrico $[\text{TiO}_6]$ (ORREGO et al., 2018; OLIVEIRA, 2012; KOLEV et al., 2002), apresentados na Figura 20.

Como é observado na Figura 18, a adição de íons cério na composição leva a um achatamento dos modos, com maior largura e menor intensidade, para as amostras com $x = 0,50\%$ e $x = 0,75\%$, o que pode indicar alteração dimensional nas ligações de curto alcance devido à mudança do formador de rede Ti^{4+} pelo Ce^{4+} ou Ce^{3+} , sendo concordante ao resultado obtido na difratometria de raios X.

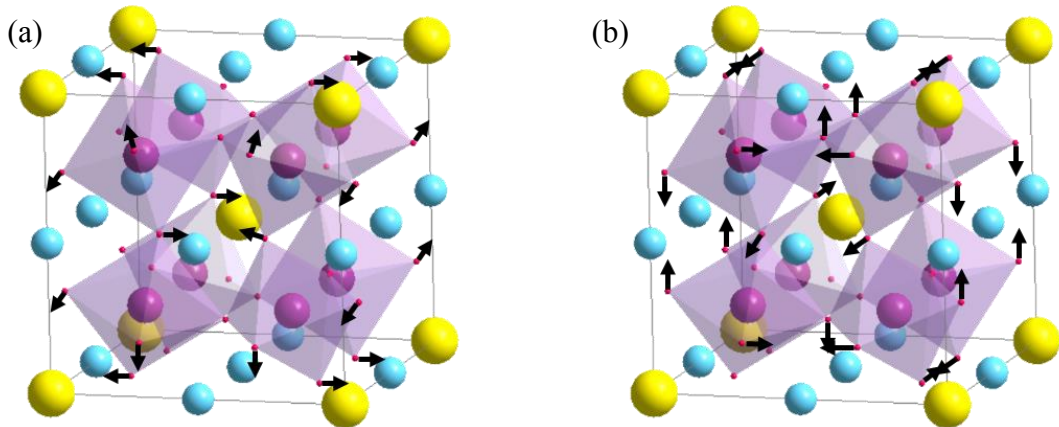
No entanto, na amostra com $x = 1,00\%$, os modos referentes ao *cluster* $[\text{TiO}_6]$ voltam a ficar evidentes, porém com pouca definição, mais semelhante a bandas, o que se relacionado com a distância entre o átomo formador de rede e os ânions na sua vizinhança. Para esse caso, tal distância se torna menor devido à diferença entre os raios iônicos dos átomos Ce^{4+} ou Ce^{3+} e Ti^{4+} , que é significativa, $1,01\text{ \AA}$, $1,15\text{ \AA}$ e $0,75\text{ \AA}$, respectivamente.

Figura 19 – Movimento dos oxigênios no eixo Z no octaedro Ti^{4+} a (a) 276 cm^{-1} e (b) 355 cm^{-1} .



Fonte: produção da própria autora.

Figura 20 – Modos rotacionais dos clusters $[\text{TiO}_6]$ a (a) 446 cm^{-1} e (b) 511 cm^{-1} .

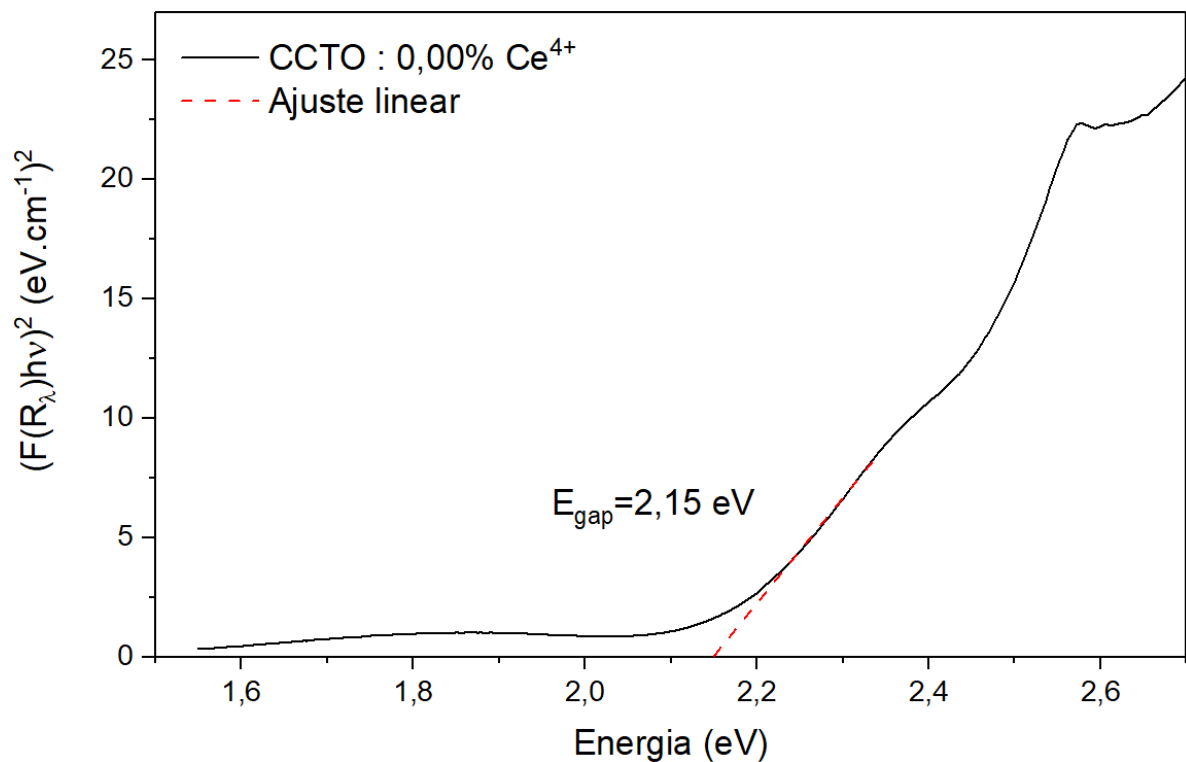


Fonte: produção da própria autora.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

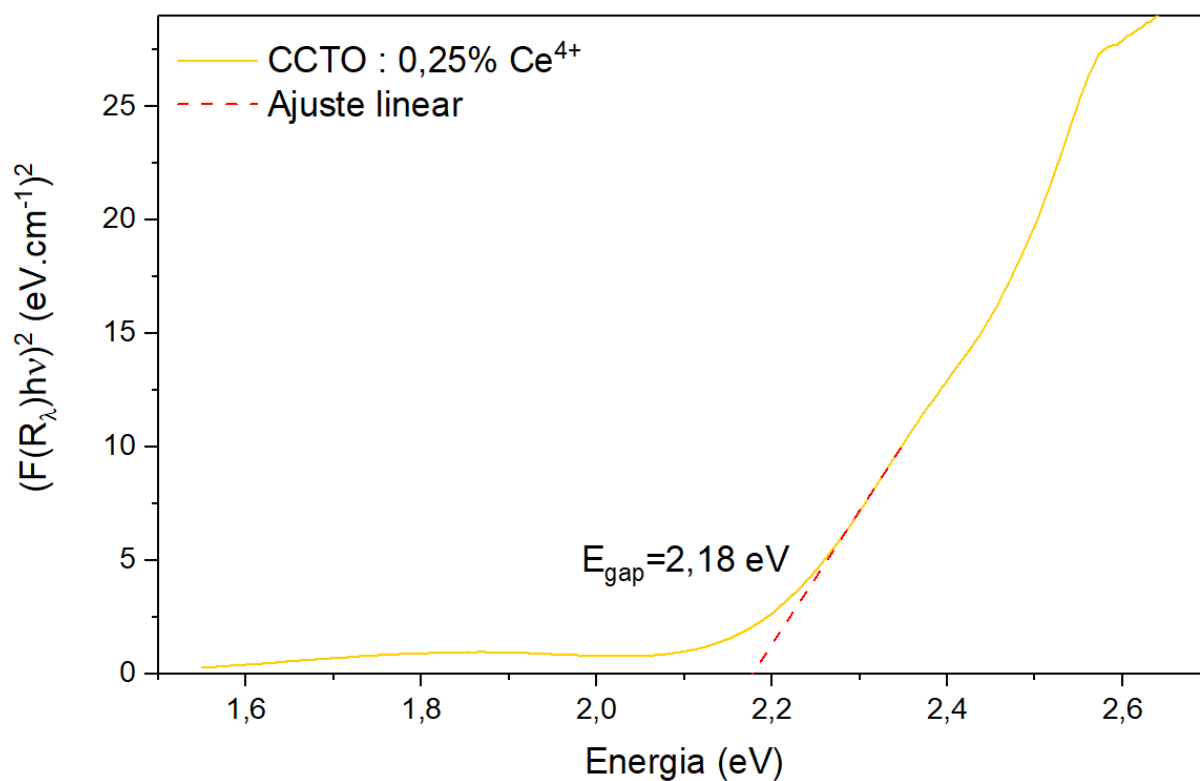
A técnica de UV-vis foi realizada com o intuito de determinar o *band gap* dos pós cerâmicos. Após a plotagem dos gráficos de $(F(R_\lambda)h\nu)^2$ vs. Energia, os valores de *band gap* foram obtidos pelo prolongamento da região mais linear da curva até sua intercepção no eixo x em que $y = 0$, ponto que se refere ao valor do *band gap* em eV. As Figuras 21-25 apresenta os espectros de cada um dos pós cerâmicos.

Figura 21 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : 0,00\% \text{ Ce}^{4+}$.



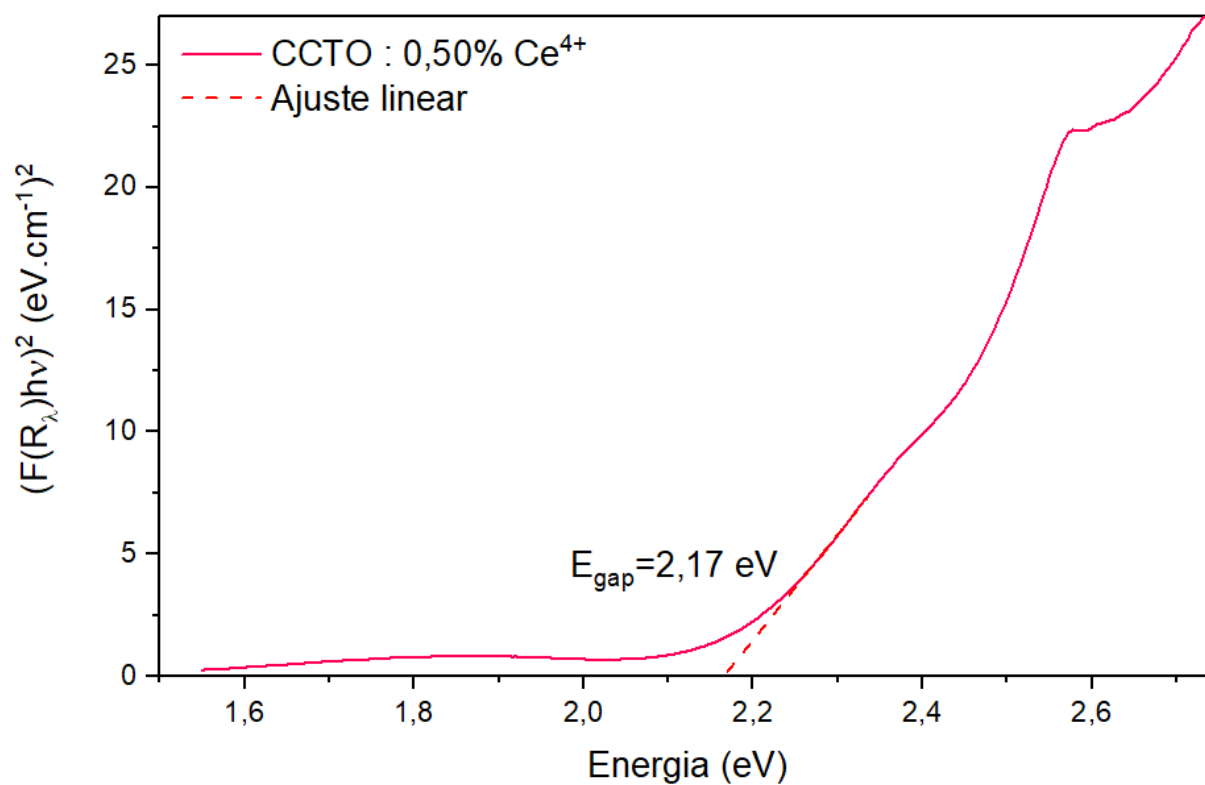
Fonte: produção da própria autora.

Figura 22 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,25% Ce^{4+} .



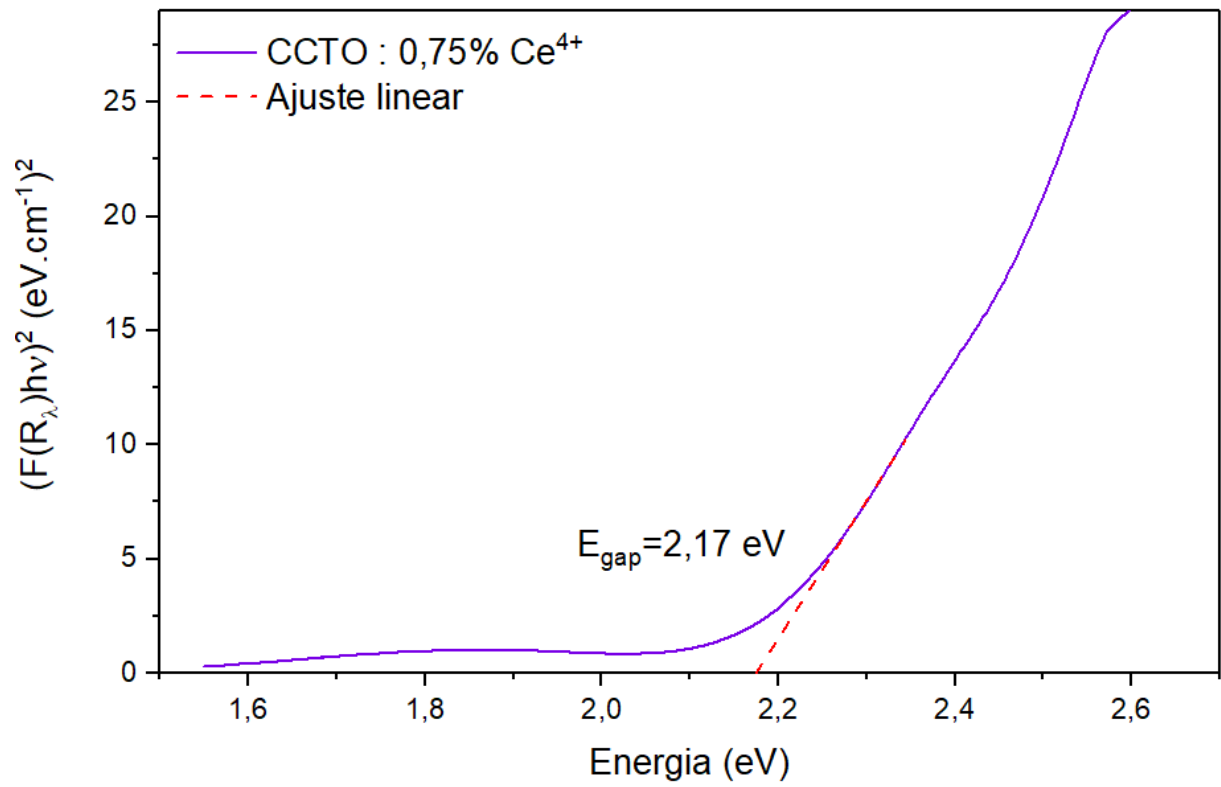
Fonte: produção da própria autora.

Figura 23 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,50% Ce^{4+} .



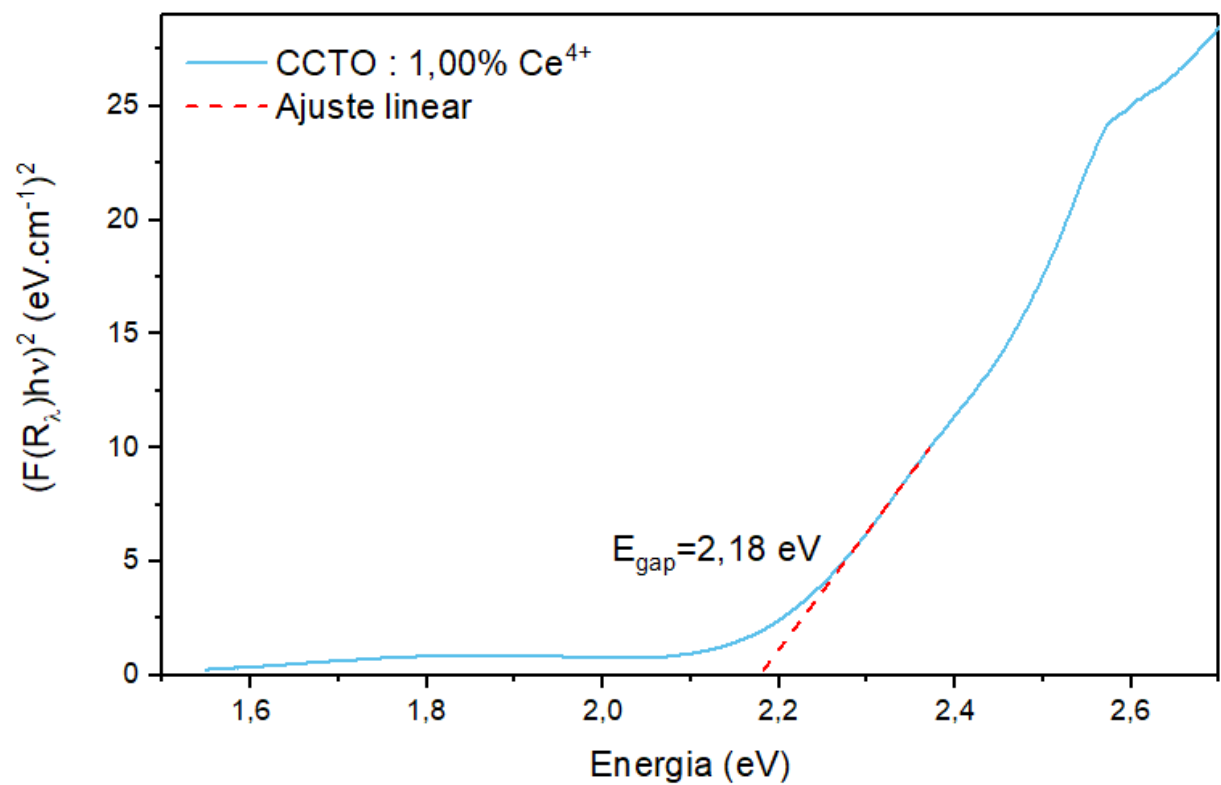
Fonte: produção da própria autora.

Figura 24 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,75% Ce^{4+} .



Fonte: produção da própria autora.

Figura 25 – Espectro de absorbância UV-vis da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 1,00% Ce^{4+} .



Fonte: produção da própria autora.

A Tabela 9 sintetiza os valores de *band gap* encontrados nas cinco amostras.

Tabela 9 – Valores de *band gap* dos pós cerâmicos à base de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dopados com cério.

Composição	<i>Band gap</i> (eV)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,00% Ce^{4+}	2,15
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,25% Ce^{4+}	2,18
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,50% Ce^{4+}	2,17
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 0,75% Ce^{4+}	2,17
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: 1,00% Ce^{4+}	2,18

Fonte: produção da própria autora.

Com base na Tabela 9, percebe-se que a adição de cério manteve praticamente inalterado o valor do *band gap*, independentemente da quantidade de íons cério adicionados. Percebe-se que o valor obtido de *band gap* é concordante àquele encontrado na literatura, próximo a 2,25 eV.

Oliveira et al. (2013) obtiveram um *gap* de energia de 2,3 eV para a fase pura de CCTO preparada por reação em estado sólido. Para amostras com mistura de fases CCTO e CTO (CaTiO_3) obteve-se dois *gaps* de energia, o primeiro foi relacionado à fase de CCTO, com valor próximo a 2,0 eV, e o segundo a foi relacionado à fase de CTO, com valor próximo a 3,7 eV.

Huang et al. (2017) descreveram um valor de energia de *gap* para a amostra pura de CCTO de 2,25 eV. As amostras com maior substituição de íons Ca^{2+} por Sr^{2+} exibiram maior energia de *gap*, sendo o comportamento associado à variação na estrutura atômica, uma vez que os íons Sr^{2+} causam mudanças na densidade de carga pela interação Sr–Ti e tais cargas levam a redistribuição dos estados de energia no *band gap*.

Orrego et al. (2018) relataram energia de *gap* próxima a 2,24 eV devido à transição eletrônica entre orbitais do oxigênio na banda de valência e orbitais do cobre na banda de condução. Já amostras com maior substituição de íons Cu^{2+} por Sr^{2+} exibiram um valor de energia de *gap* próximo a 3,45 eV, atribuída à transição eletrônica nos *clusters* $[\text{TiO}_6]$ causadas pela transferência de carga entre orbitais 2p do oxigênio na banda de valência e orbitais 3d do titânio na banda de condução.

Dessa forma, ao comparar-se os valores obtidos àqueles relatados na literatura, vê-se uma variação de menos de 5% do valor. O decréscimo no valor de energia de *gap* indica uma estrutura menos ordenada e com menos defeitos. Já ao comparar-se a amostra de CCTO sem adição àquelas com adição, percebe-se um sutil aumento do valor de energia de *gap*, menor que 1,5%, o que indica que a adição de íons cério não alterou o valor de energia de *gap* de forma

significativa, o que corrobora com os modelos propostos por Korzhik e Leonelli e Brebner, que propõe a existência de níveis localizados na banda proibida.

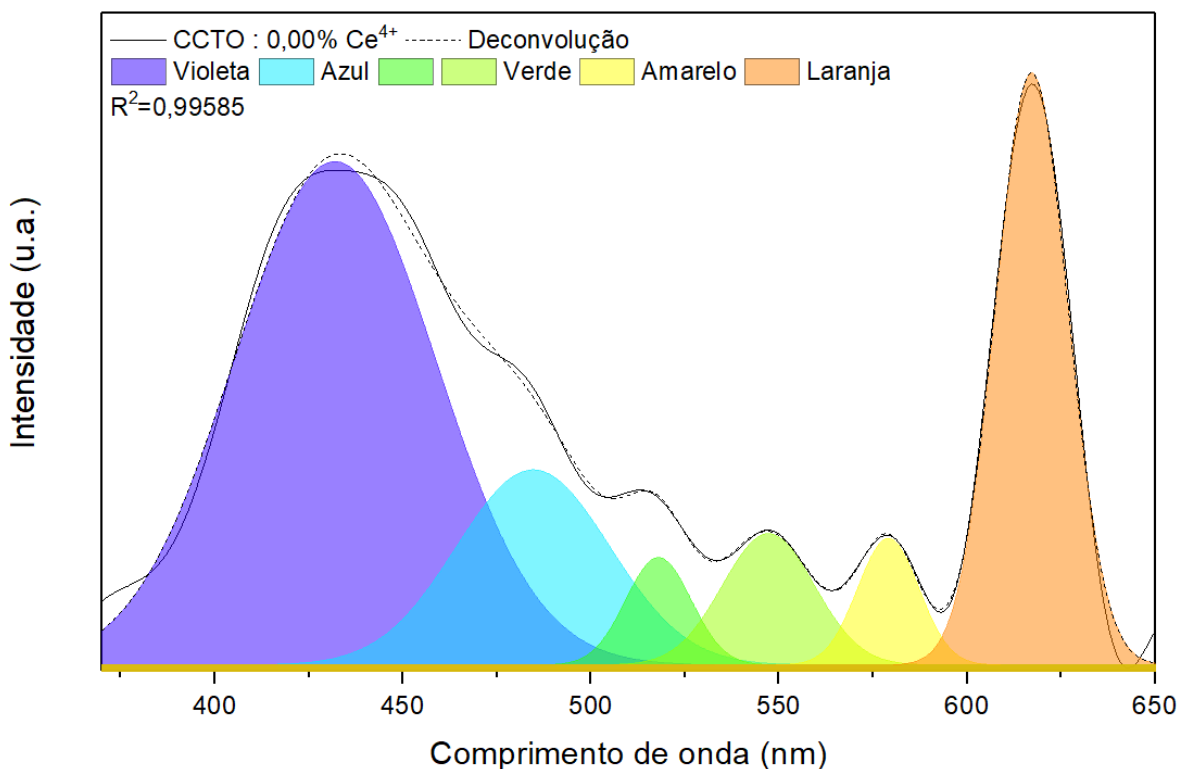
5.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA

As Figuras 26-30 apresentam os espectros de fotoluminescência das amostras cerâmicas. Nelas são dadas as gaussianas obtidas a partir da deconvolução dos espectros, ilustrando as regiões de emissão, bem como a curva total de deconvolução e o valor de R^2 , que quantifica a qualidade do modelo ajustado aos dados.

Já a Figura 31 expõe a contribuição de cada região do espectro de emissão nas amostras, considerando os seguintes intervalos de comprimento de onda:

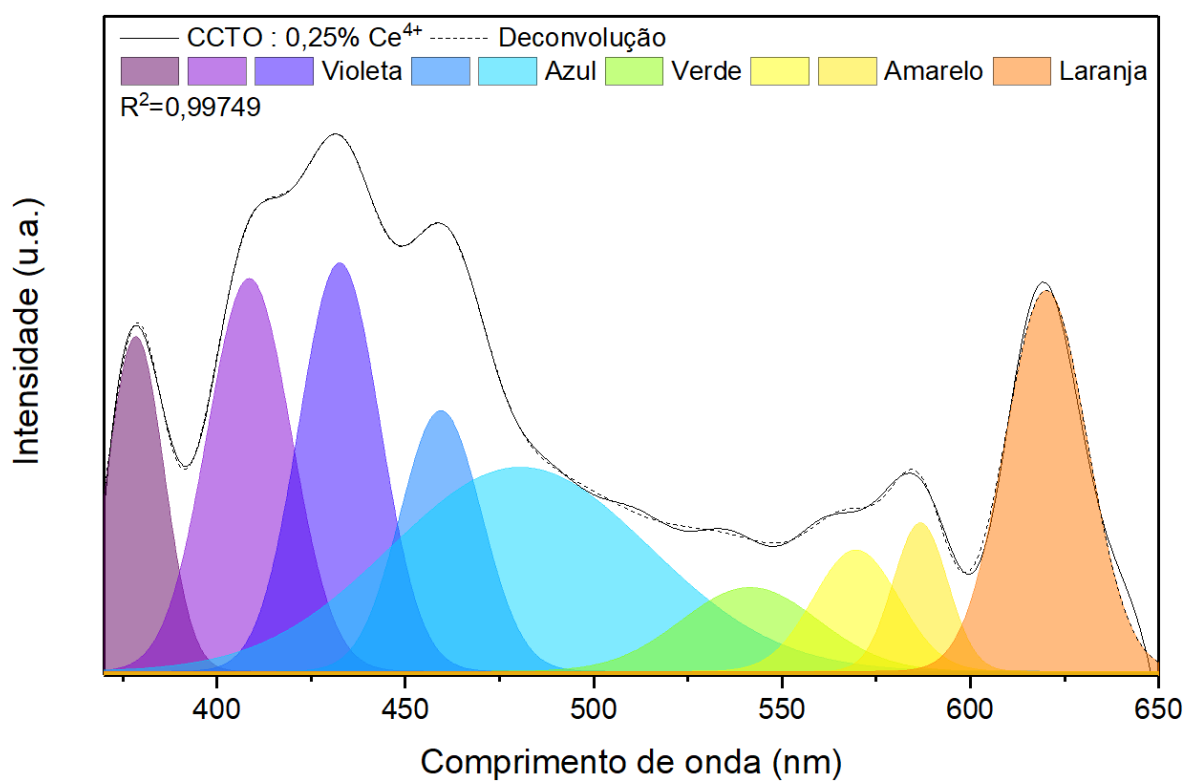
- violeta: 380 nm – 440 nm;
- azul: 440 nm – 485 nm;
- verde: 485 nm – 565 nm;
- amarelo: 565 nm – 590 nm;
- laranja: 590 nm – 625 nm.

Figura 26 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 0,00% Ce^{4+} .



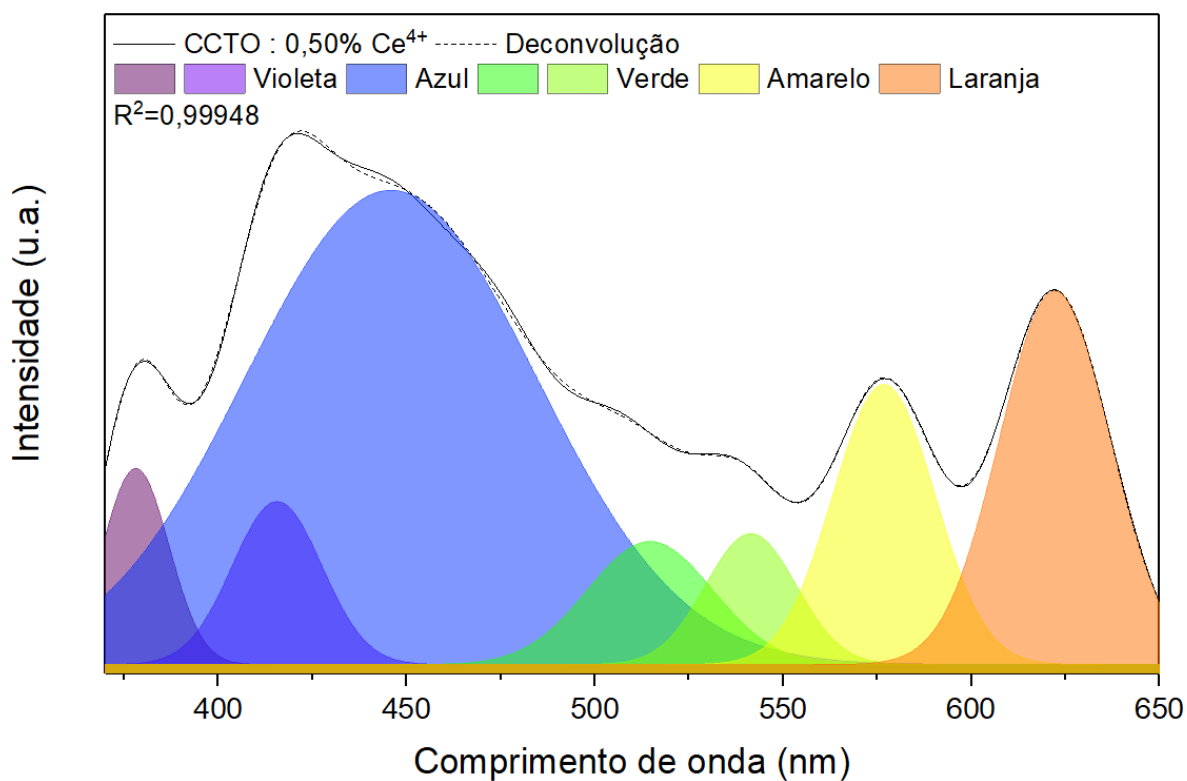
Fonte: produção da própria autora.

Figura 27 – Espectro de fotoluminescência e deconvolução da amostra CCTO : 0,25% Ce⁴⁺.



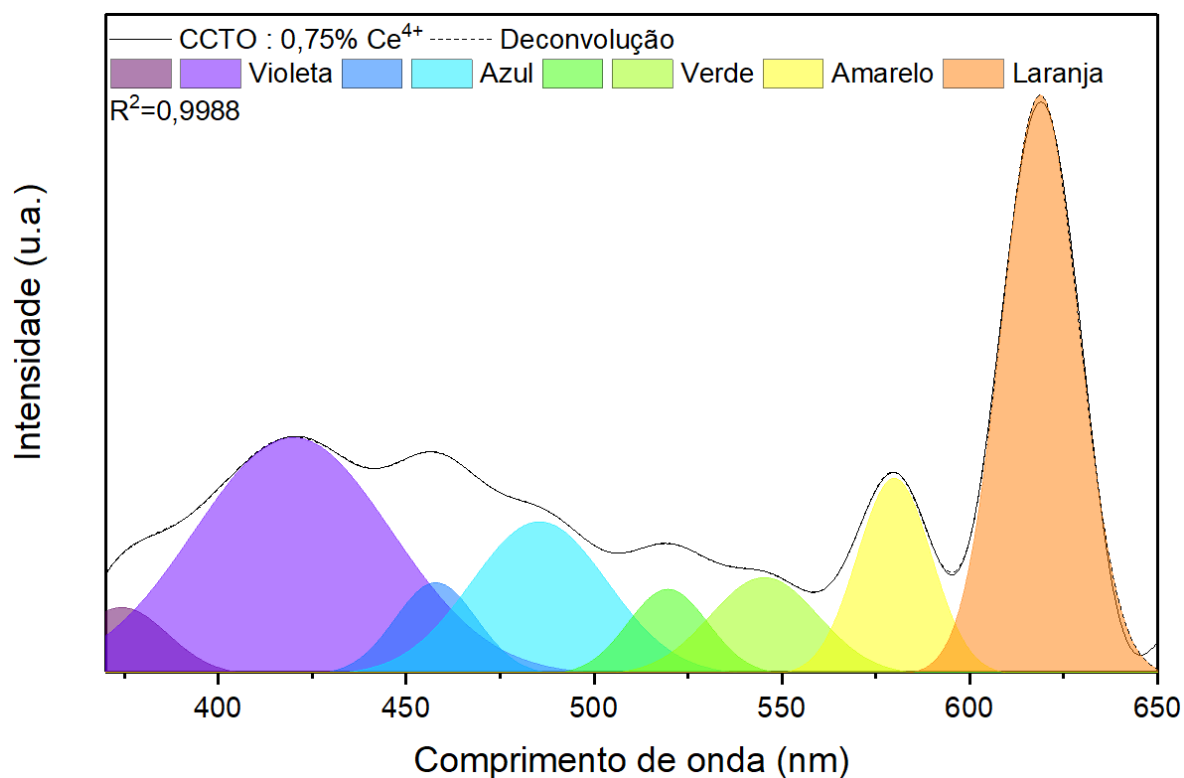
Fonte: produção da própria autora.

Figura 28 – Espectro de fotoluminescência da amostra CCTO : 0,50% Ce⁴⁺.



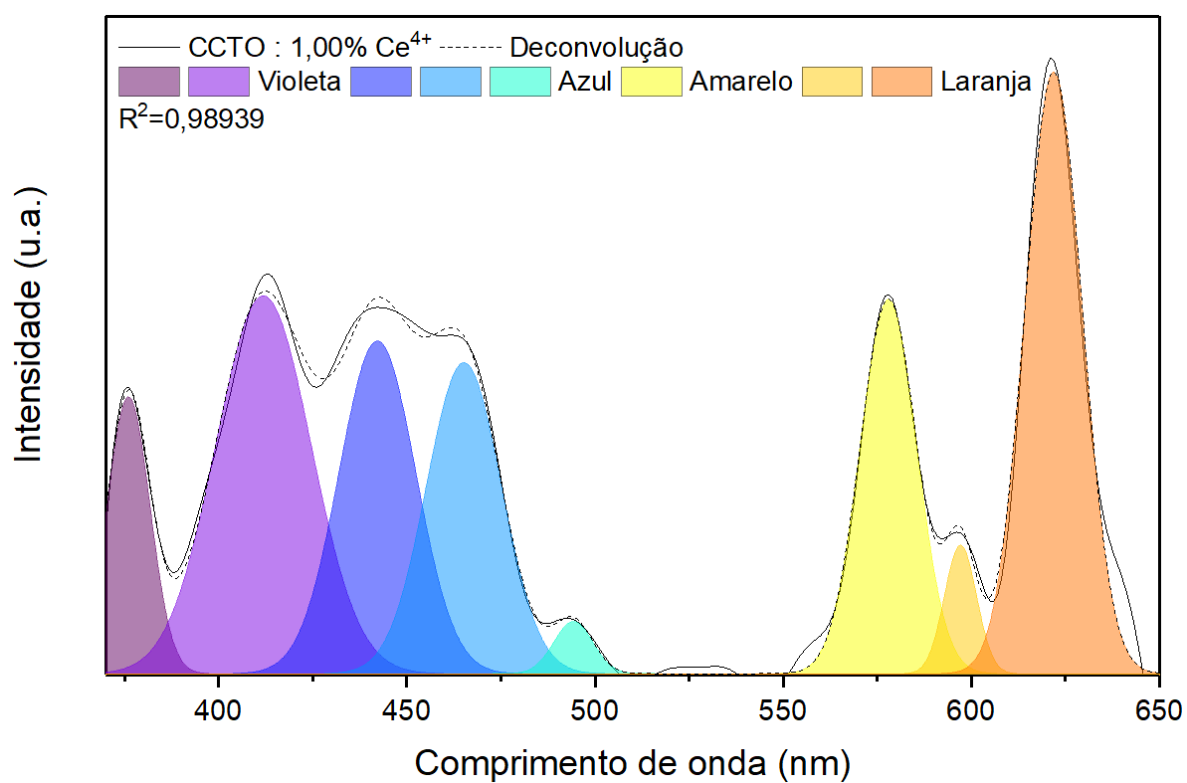
Fonte: produção da própria autora.

Figura 29 – Espectro de fotoluminescência da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : 0,75\% \text{Ce}^{4+}$.



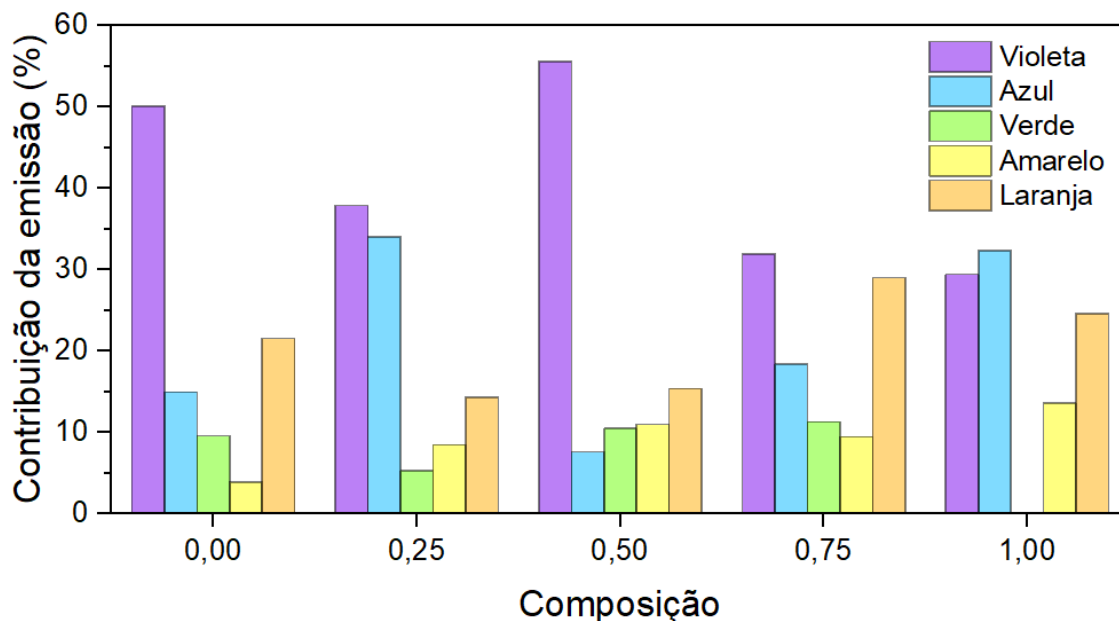
Fonte: produção da própria autora.

Figura 30 – Espectro de fotoluminescência da amostra $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : 1,00\% \text{Ce}^{4+}$.



Fonte: produção da própria autora.

Figura 31 – Contribuição de cada região do espectro na emissão dos pós de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} : x\% \text{Ce}^{4+}$.



Fonte: produção da própria autora.

Com base nos espectros de fotoluminescência apresentados, observa-se que o CCTO puro apresenta grande emissão na região do violeta e azul, a qual se relaciona ao *cluster* de TiO_6 e aos modos vibracionais 447 cm^{-1} e 509 cm^{-1} , apresentados na espectroscopia Raman. Percebe-se pequena emissão na região do amarelo-laranja.

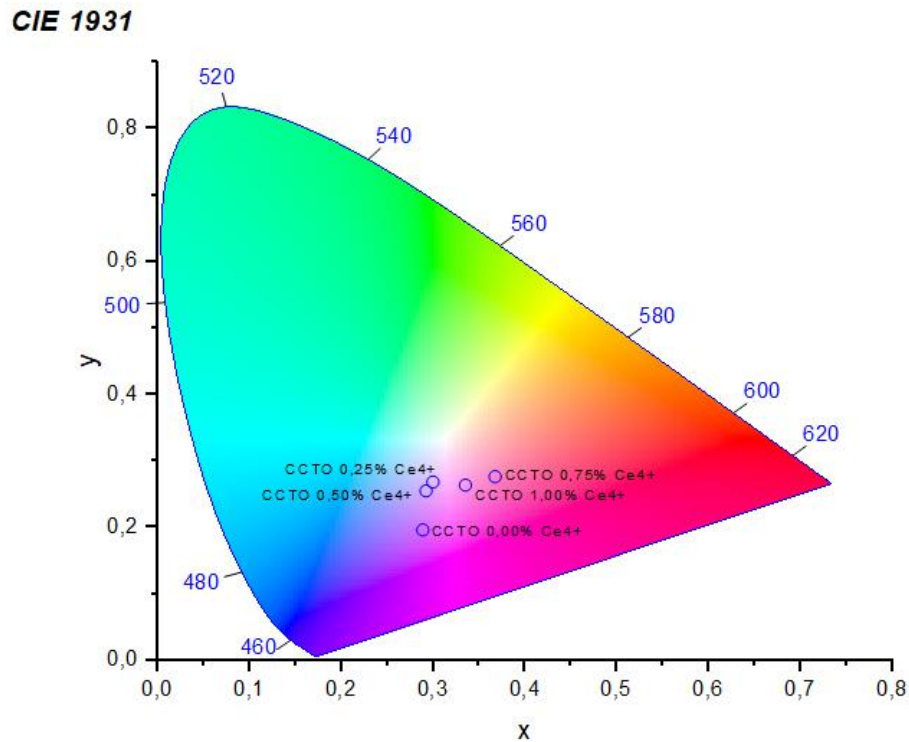
Oliveira (2013) reportou componentes no violeta (438 nm), azul (488 nm), verde (551 nm) e laranja (560 nm) para o CCTO sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. González (2015) obteve bandas de intensidade próximas a 450 nm (região azul) para o CCTO puro, que foram explicadas pela presença de vacâncias de oxigênio, produzidas em óxidos ternários devido a mudanças na temperatura.

A adição de íons cério no CCTO gerou atenuação da emissão na região do verde, o que pode ser correspondente a menor quantidade de cargas auto-armadilhadas, menor interação entre elétron e buraco e recombinação doador-aceptor (ORREGO et al., 2018). O cério atua de forma a alterar o espectro, mostrando resposta fotoluminescente mais expressiva para o amarelo e laranja, que pode ser associada ao nível de organização da estrutura e a transferência de carga ocorrendo entre os íons de oxigênio e cério (DEUS et al., 2015).

Com base nos espectros de emissão representados acima, foram calculadas as coordenadas de cromaticidade a partir de integrais de sobreposições entre as distribuições

espectrais da fonte e funções X_c , Y_c e Z_c . A Figura 32 apresenta os pontos localizados no diagrama de cromaticidade para os pós cerâmicos.

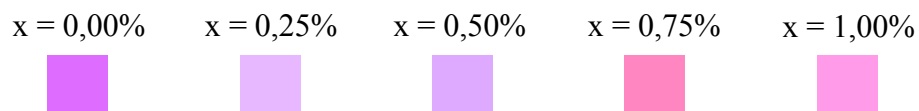
Figura 32 – Diagramas de cromaticidade da CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) 1931 com as coordenadas dos pós cerâmicos.



Fonte: produção da própria autora.

De acordo com a Figura 32, a amostra de CCTO puro apresenta emissão violeta. Com o incremento de cério, a emissão passa a ter maior contribuição nas regiões do amarelo e laranja, de modo que a emissão migra para rosa, como mostrado na Figura 33.

Figura 33 – Cores obtidas no diagrama de cromaticidade para os pós cerâmicos.



Fonte: produção da própria autora.

6 CONCLUSÕES

A análise térmica das cerâmicas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com adição de Ce^{4+} confirmou como adequada a temperaturas de calcinação de 900°C , uma vez que o material atinge o equilíbrio térmico a 700°C , aproximadamente.

A caracterização estrutural realizada pela técnica de difração de raios X nos pós cerâmicos indicou a presença da fase pura de CCTO para a amostra com $x = 0,00\%$. A amostra $x=0,25\%$ evidenciou a presença de fase secundária de TiO_2 enquanto as demais composições apresentaram, além de TiO_2 , CeO_2 . Por meio do refinamento Rietveld e com auxílio das equações de Kröger-Vink e das regras de Hume-Rothery, foi possível propor uma explicação para a presença das fases de céria e rutilo.

O estudo Raman apresentou os picos característicos a 276 cm^{-1} , 355 cm^{-1} , 443 cm^{-1} e 507 cm^{-1} relacionados a modos de flexão das ligações O–Ti–O ou aos modos torcionais do cluster octaédrico $[\text{TiO}_6]$ na amostra de CCTO puro, sendo estes picos estreitados para maiores adições pela alteração dimensional nas ligações de curto alcance, voltando a ficar evidentes na amostra $x = 1,00\%$, porém com pouca definição devido à distância entre o átomo formador de rede e os ânions na sua vizinhança.

O espectro de absorbância UV-vis elucidou que o *band gap* em todas as amostras cerâmicas não se alterou de maneira significativas com as adições. Os valores obtidos apresentam variação de menos de 5% quando comparados com àquelas obtidos na literatura. Ao comparar-se as amostras entre si, estas apresentam diferença menor que 1,5%. O resultado apoia as teorias sobre a existência de níveis localizados na banda proibida.

O espectro de fotoluminescência indicou que amostra de CCTO sem adições apresenta grande emissão no violeta-azul e no laranja com pequenas contribuições no amarelo e verde. Percebe-se que incrementos de cério geram emissão mais evidente no amarelo, que pode ser associada ao nível de organização da estrutura e a transferência de carga ocorrendo entre os íons de oxigênio e cério. Já a atenuação da emissão na região do verde pode ser correspondente a menor quantidade de cargas auto-armadilhadas, menor interação entre elétron e buraco e recombinação doador-aceptor.

A partir das análises, é possível inferir que o cério substitua o titânio na rede cristalina, mantendo inalterado o valor do *band gap* e causando singela modificação dos parâmetros de rede cristalina. Como a fotoluminescência está relacionada à ordem-desordem do composto, pequenas alterações estruturais podem promover mudanças entre os estados eletrônicos,

gerando níveis aceptores e doadores no interior do gap, como proposto pelo modelo de Leonelli e Brebner (1986), em que níveis intermediários de energia são derivados de defeitos estruturais.

Por fim, conclui-se que o presente trabalho contribuiu com o tema das cerâmicas fotoluminescentes a base de titanato de cálcio e cobre, uma vez que a literatura mostrava, até então, apenas análises do comportamento dielétrico e não ôhmico da composição com substituição/dopagem de cério.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, sugere-se o estudo do material na forma de *bulk*, incluindo:

- caracterização elétrica e dielétrica por meio de técnica de espectroscopia de impedância, determinando a constante dielétrica e a perda dielétrica;
- caracterização do comportamento não ôhmico, gerando a curva campo elétrico vs. densidade de corrente, determinando os parâmetros característicos deste comportamento;
- aplicação da técnica de aniquilação de pósitrons para entender os defeitos presentes nas cerâmicas;
- caracterização óptica, aplicando espectroscopia de absorção UV-vis e espectroscopia de fotoluminescência.

REFERÊNCIAS

ALBERS et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

BARBOSA, C. C. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de CeO_2 dopadas com metais de transição**: estudo das propriedades estruturais e magnéticas. 2018. 73 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2018.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. Bristol: IOP Publishing, 2003. 603 f.

BERDNORZ, J. G., MÜLLER, K. A. $\text{Sr}_{x-1}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$: an XY quantum ferroelectric with transition to randomness. **Physical Review Letters**, College Park, v. 52, n. 25, p. 2289-2292, 1984.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlim: Springer-Verlag, 1994. 232 f.

BOCHU, B. et al. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 29, n. 2, p. 291-298, 1979.

BOONE, A. **Definition of capacitance**. Disponível em: <<http://slideplayer.com/slide/4661588/>>. Acesso em: 18 mar. 2018.

BUENO, P. R. et al. Varistores à base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 46, n. 299, p. 124-130, 2000.

BUENO, P. R. et al. Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: a potential barrier formation mechanism. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 79, n. 1, p. 48-50, 2001.

CHEN, M. Y. et al. Effects of ion irradiation and annealing on optical and structural properties of CeO_2 films on sapphire. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdã, v. 389, n. 2, p. 263-268, 2007.

CHEN, R. et al. Improvement of the luminescence properties of $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ obtained by modified solid-state reaction. **Powder Technology**, Lausanne, v. 194, n. 3, p. 252-255, 2009.

CHENG, B. et al. Dielectric and nonlinear electrical behaviors of Ce-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Electroceramics**, Dordrecht, v. 29, p. 250-253, 2012.

CHUNG, S. Y.; KIM, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, Londres, v. 3, p. 774-778, 2004.

WIKIPEDIA. **CIE 1931 color space**, 2018. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space>. Acesso em: 8 nov. 2018.

DESCHANVRES, A.; RAVEAU, B.; TOLLEMER, F. Substitution of copper for a bivalent metal in titanates of perovskite type. **Bulletin de la Societe Chimique de France**, Paris, v. 11, p. 4077-4078, 1967.

DEUS, R. C. et al. Photoluminescence properties of cerium oxide nanoparticles as a function of lanthanum content. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 70, p. 416-423, 2015.

EZHILVALAVAN, S.; TSENG, T. Progress in the developments of (Ba,Sr)TiO₃ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 65, p. 227-248, 2000.

FANG, T.; LIU, C. P. Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 17, n. 20, p. 5167-5171, 2005.

FANG, T.; SHIAU H. Mechanism for developing the boundary barrier layers of CaCu₃Ti₄O₁₂. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 87, n. 11, p. 2072-2079, 2004.

FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, São Paulo, v. 12, p. 249-267, 2002.

FEI, G. et al. Growth and photoluminescence of epitaxial CeO₂ film on Si (111) substrate. **Chinese Physics Letters**, Bristol, v. 18, n. 3, p. 443-444, 2001.

FELIX, A. A.; ORLANDI, M. O.; VARELA, J. A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 151, p. 1377-1381, 2011.

FELIX, A. A. et al. Probing the effects of oxygen-related defects on the optical and luminescence properties in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Kidlington, v. 38, n. 15, p. 5002-5006, 2018.

FERREIRA, R. **Síntese e caracterização de cerâmicas à base de céria duplamente dopada**. 2011. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

FERREIRA, G. **Estudo das propriedades ópticas e vibracionais de filmes de GaN dopados com Mn elaborados por RF Magnetron Sputtering Reativo**. 2014. 104 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2014.

GONZÁLEZ, S. O. **Fabricação e caracterização de cerâmicas multifuncionais à base de CaSr_xCu_{3-x}Ti₄O₁₂ para aplicações ópticas e eletroeletrônicas**. 2015. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2015.

HA, M. G. et al. Photophysical properties of highly efficient red-emitting CaTiO₃:Eu³⁺ phosphors under near ultra-violet excitation. **Current Applied Physics**, Amsterdã, v. 11, n. 6, p. 1379-1383, 2012.

- HAZEN, R. M. Perovskites. **Scientific American**, Nova Iorque, v. 258, n. 6, p. 74-81, 1988.
- HUANG, X. et al. Effect of semiconductive grain and microstructure on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with Sr^{2+} doping. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 708, p. 1026-1032, 2017.
- KIM, I. D. et al. Microsphere templating as means of enhancing surface activity and gas sensitivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Nano Letters**, Washington, v. 6, p. 193-198, 2006.
- KÖNIG, U.; PÖLLMANN, H.; ANGÉLICA, R. S. O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 55, n. 2, p. 111-114, 2002.
- KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and origin of radiation centers in PbWO_4 . **Physica Status Solidi (A)**, Weinheim, v. 154, p. 779-788, 1996.
- KRETLY, L. C. et al. Dielectric permittivity and loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, Dordrecht, v. 15, p. 657-663, 2004.
- KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein Beitrag zur optik der farban striche. **Zeitschrift für Technische Physik**, Leipzig, v. 11, p. 593-601, 1931.
- LI, T. et al. The effect of calcining temperatures on the phase purity and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 509, p. 1025-1028, 2011a.
- LI, T. et al. The effect of Ca-rich on the electric properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdã, v. 176, p. 171-176, 2011b.
- LI, G. et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 550, p. 1-8, 2013.
- LI, T. et al. Effect of defect on the nonlinear and dielectric property of $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics synthesized by sol-gel process. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 599, p. 145-149, 2014.
- LI, X. G. et al. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**, Riade, v. 10, n. 2, p. S2534-S2538, 2017.
- LIMA, R. S.; AFONSO, J. C.; PIMENTEL, L. C. F. Raios-X: fascinação, medo e ciência. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 263-270, 2009.
- LINO, G. A. R. C. Fabricação de cerâmicas varistoras à base de SnO_2 para o desenvolvimento de um protótipo de para-raios. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 25., 2013, Barra Bonita. **Anais...** São Paulo: Pró-Reitoria de Pesquisa – Unesp, 2013. 1 p. Disponível em: <http://prope.unesp.br/cic/admin/ver_resumo.php?area=100077&subarea=23298&congresso=35&CPF=38801428820>. Acesso em: 18 mar. 2018.

LIU, L. et al. Dielectric and non-ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics modified with NiO , SnO_2 , SiO_2 , and Al_2O_3 additives. **Journal of Materials Science**, Nova Iorque, v. 47, p. 2294-2299, 2012.

MAKCHAROEN, W. et al. Effect of cesium and cerium substitution on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Ceramics International**, Kidlington, v. 38S, p. S65-S68, 2012.

MARQUES, V. P. B. et al. Nature of potential barrier in $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$ polycrystalline perovskite. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 138, p. 1-4, 2006.

MITCHELL, B. S. **An Introduction to materials engineering and science**: for chemical and materials engineers. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2004. 976 p.

MOHAPATRA, M. et al. Photoluminescence properties of Eu^{3+} in lithium titanate. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, Amsterdã, v. 406, n. 10, p. 1977-1982.

MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos**: a ordem associada à desordem. 2010. 113 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MORSHED, A. H. et al. Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, Melville, v.70, n. 13, 1647-1649, 1997.

MOURA, F. et al. Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders. **Ceramics International**, Kidlington, v. 39, n. 4, p. 3499-3506, 2013.

MOURA, F. et al. Photoluminescence emission in zirconium-doped calcium copper titanate powders. **Ceramics International**, Kidlington, v. 42, n. 4, p. 4837-4844, 2016.

MÜLLER, K. A.; BURKARD, H. SrTiO_3 : an intrinsic quantum paraelectric below 4 K. **Physical Review B**, College Park, v. 19, n. 7, p. 3593-3602, 1979.

NEGREIROS, A. S. **Processamento de titanato de cobre e cálcio (CCTO) pelo método dos precursores poliméricos para aplicação em dispositivos fotoluminescentes**. 2014. 45 f. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2014.

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. 101 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

OLIVEIRA, L. H. et al. Correlation between photoluminescence and structural defects in $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ systems. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 96, n. 1, p. 209-217, 2013.

OLIVEIRA, L. H. et al. Optical and gas-sensing properties, and electronic structure of the mixed-phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{CaTiO}_3$ composites. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 93, p. 47-55, 2017.

ORREGO, S. et al. Photoluminescence behavior on Sr^{2+} modified $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based ceramics. **Ceramics International**, Kidlington, v. 44, p. 10781-10789, 2018.

PARK, S; CHO, S. Spectral-converting behaviors of Er^{3+} and $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ doped YOCl phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 584, p. 524-529, 2014.

PARRA, R. et al. Photoluminescent $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -based thin films synthesized by a sol-gel method. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 91, p. 4162-4164, 2008.

PEREIRA, S. C. et al. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 353, p. 77-82, 2014.

PHOKA, S. et al. Synthesis, structural and optical properties of CeO_2 nanoparticles synthesized by a simple polyvinyl pyrrolidone (PVP) solution route. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 115, n. 1, p. 423-428, 2009.

PUJOL, M. C. et al. Europium doping in $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$. **Journal of Luminescence**, Amsterdã, v. 138, p. 77-82, 2013.

RAMÍREZ, M. A. et al. Non-ohmic and dielectric properties of a $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 89, n. 21, p. 212102-1-212102-3, 2006.

RAMÍREZ, M. A. et al. Evaluation of the effect of the stoichiometric ratio of Ca/Cu on the electrical and microstructural properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 42, p. 1-8, 2009.

REN, L. et al. Effect of CeO_2 and ZrO_2 doping on the dielectric characteristics of CCTO ceramics. In: ELECTRICAL INSULATION CONFERENCE, 35., 2017, Baltimore. **Anais...** Baltimore: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2017. p. 147-150.

RIBEIRO, W. C. **Estudo da correlação entre propriedades não-ôhmicas, processos de relaxação dielétrica e microestrutura de cerâmicas policristalinas do tipo $(\text{Ca}_{1/4}\text{Cu}_{3/4})\text{TiO}_3$** . 2010. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2010.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.

SATHYAMURTHY, S. et al. Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles. **Nanotechnology**, Bristol, v. 16, n. 9, p. 1960-1964, 2005.

SEQUINEL, T. et al. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 583, p. 488-491, 2014.

SHEN, Y. S.; CHIOU, B. S.; HO, C. C. Effects of annealing temperature on the resistance switching behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 517, p. 1209-1213, 2008.

SINCLAIR, D. C. et al. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 80, n. 12, p. 2153-2155, 2002.

SINGH, C. et al. Schottky–Richardson, Poole–Frenkel, and Space Charge Limited Current Mechanisms in M-Type $\text{Sr}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$ Ferrite. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 99, p. 3639-3644, 2016.

SOLÉ, J; BAUSA, L.; JAQUE, D. **An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 304 f.

SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, p. 753-760, 2014.

SUÁREZ, J. A. C. **Análise da resposta dielétrica e varistora de compostos cerâmicos multifásicos à base de $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Ti}_{4-x}\text{Sn}_x\text{O}_{12}$ ($0,0 \leq x \leq 4,0$)**. 2015. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Guaratinguetá, 2015.

SUBRAMANIAN, M. A. et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 151, p. 323-325, 2000.

THONGBAI, P.; YAMWONG, T.; MAENSIRI, S. Non-ohmic and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -MgO nanocomposites. **Microelectronic Engineering**, Amsterdã, v. 108, p. 177-181, 2013.

VANGCHANGYIA, S. et al. 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**, Kidlington, v. 39, p. 8133-8139, 2013.

WANG, H. et al. Europium fluoride based luminescent materials: From hydrogels to porous cryogels, and crystalline NaEuF_4 and EuF_3 . **Materials Science and Engineering B**, Amsterdã, v. 179, p. 48-51, 2014.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, College Park, v. 5, p. 3144-3151, 1972.

XU, D. et al. Influence of Lu_2O_3 on electrical and microstructural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdã, v. 407, p. 2385-2389, 2012.

XUE, H. et al. 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**, Lausanne, v. 482, p. L14-L17, 2009.

YU, S.; CÖLFEN, H.; FISCHER, A. High quality CeO_2 nanocrystals stabilized by a double hydrophilic block copolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdã, v. 243, n. 1-3, p. 49-52, 2004.

ZHANG, Q. et al. The non-ohmic and dielectric behavior evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ after heat treatments in oxygen-rich atmosphere. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdã, v. 177, p. 168-172, 2012.

ZHANG, Y. et al. Effects of site substitutions and concentration on upconversion luminescence of Er^{3+} -doped perovskite titanate. **Optics Express**, Washington, v. 19, n. 3, p. 1824-1829, 2011.

APÊNDICE A – Comportamento dielétrico

Materiais dielétricos são definidos como isolantes elétricos. Dessa forma, são de primordial importância como componentes capacitivos em aplicações eletrônicas e como isolantes, devido à sua capacidade de não conduzir eletricidade (BARSOUM, 1997).

A resposta dielétrica é resultado da movimentação de curto alcance dos portadores de carga sob influência de um campo elétrico externo. Tais materiais exibem uma estrutura de dipolo elétrico, isto é, há uma separação entre as entidades positivas e negativas eletricamente carregadas. Se aplicado um campo elétrico, o dipolo elétrico será orientado em relação a ele por um torque, sendo este alinhamento denominado polarização (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), sendo detalhada na seção 2.3.1.1 a seguir.

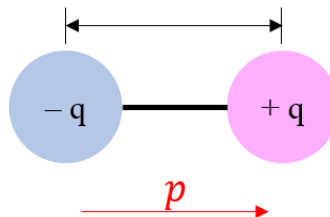
1 Mecanismos Intrínsecos de Polarização

Como citado, para cada dipolo elétrico há uma separação entre cargas elétricas positivas e negativas, como na Figura 34. O dipolo se associa a um momento de dipolo elétrico p , um vetor que se direciona da carga negativa para a positiva, segundo a equação (28).

$$p = qd \quad (28)$$

sendo q , a magnitude de carga do dipolo e d , a distância entre elas.

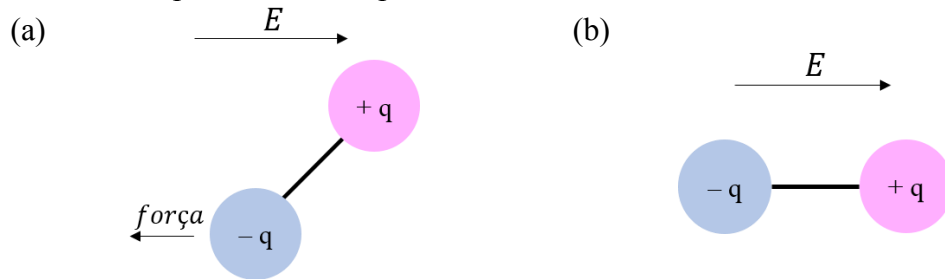
Figura 34 – Representação de um dipolo elétrico gerado por duas cargas elétricas.



Fonte: produção da própria autora.

Na presença de campo elétrico E , uma força atua no sentido de orientar o dipolo em relação ao campo aplicado, gerando alinhamento ou polarização, como ilustra a Figura 35.

Figura 35 – (a) Forças impostas que atuam sobre o dipolo devido a um campo elétrico. (b) Alinhamento final do dipolo com o campo.

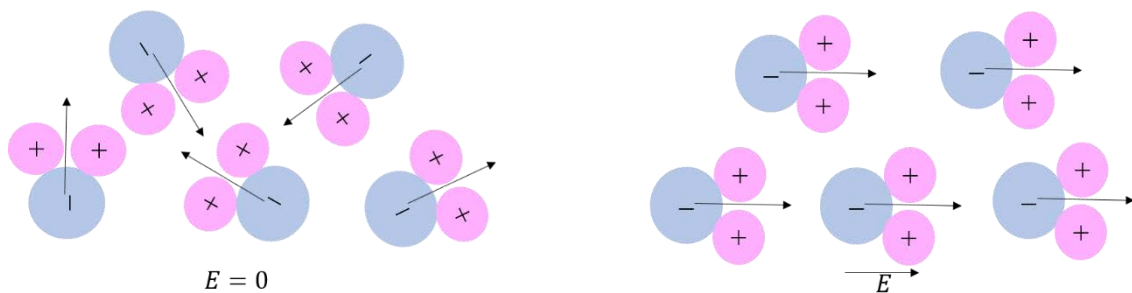


Fonte: produção da própria autora.

Existem quatro tipos ou fontes de polarização que podem ocorrer em materiais dielétricos: de orientação, iônica, eletrônica e de carga espacial.

A polarização de orientação é encontrada em substâncias com momentos de dipolo permanente. Inicialmente, as moléculas se orientam de forma aleatória, de modo que a polarização resulta de uma rotação dos momentos permanentes na direção do campo aplicado, como mostrado na Figura 36. Tal alinhamento é contraposta pelas vibrações térmicas dos átomos, de modo que a polarização diminui com o aumento da temperatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Figura 36 – Resposta de dipolos elétricos permanentes à aplicação de campo elétrico, produzindo polarização de orientação.



Fonte: produção da própria autora

A polarização iônica ocorre somente em materiais iônicos, ou seja, aqueles compostos de cátions e ânions. Ao aplicar-se um campo elétrico, os cátions se deslocam em uma direção e os ânions se deslocam na direção oposta, ocorrendo uma distorção das ligações iônicas, desalinhando os centros de carga e gerando a polarização do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), como ilustrado na Figura 37.

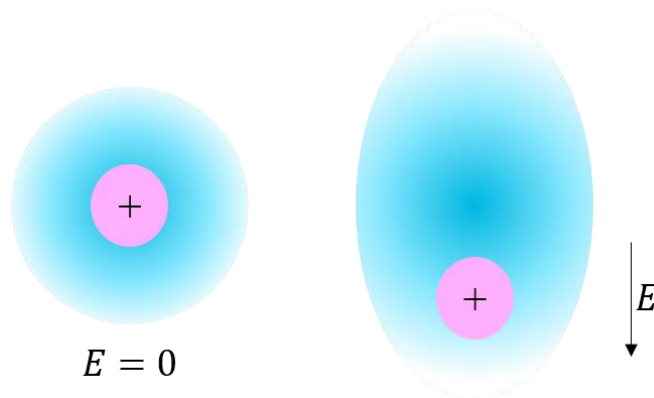
Figura 37 – Polarização iônica resultante dos deslocamentos relativos de íons eletricamente carregados em resposta a um campo elétrico.



Fonte: produção da própria autora.

A polarização eletrônica pode ser induzida em maior ou menor grau em todos os átomos. Ela é resultado de um deslocamento do centro da nuvem eletrônica carregada negativamente em relação ao núcleo positivo de um átomo por um campo elétrico (CALLISTER; RETHWISCH, 2012), como ilustrado na Figura 38. Como toda matéria consiste em um núcleo rodeado por elétrons, tal mecanismo de polarização pode ocorrer em líquidos, sólidos e gases. Ademais, como não envolve o salto de íons ou átomos entre sítios da rede cristalina, tal mecanismo é indiferente à temperatura (BARSOU, 1997).

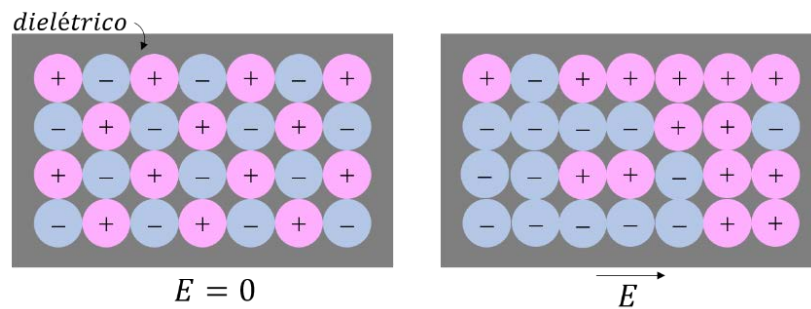
Figura 38 – Polarização eletrônica resultante da distorção da nuvem eletrônica de um átomo devido a um campo elétrico.



Fonte: produção da própria autora.

A polarização de carga espacial é resultante de fases condutivas no interior de uma matriz isolante, o que causa acúmulo localizado de cargas que são relativamente imóveis (GONZÁLEZ, 2015), sendo representada na Figura 39. Os íons se difundem por uma distância considerável em resposta ao campo elétrico aplicado, resultando na redistribuição de cargas no meio dielétrico.

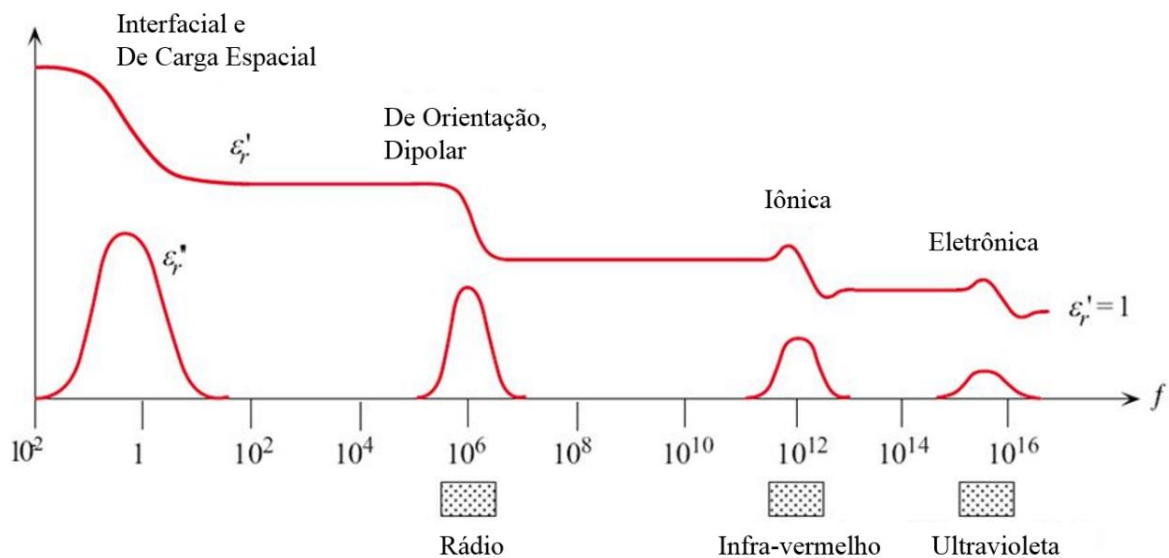
Figura 39 – Polarização de carga espacial em matriz dielétrica.



Fonte: produção da própria autora.

A Figura 40 expõe a dependência da constante dielétrica em relação à frequência do campo para um meio dielétrico que exhibe os quatro mecanismos de polarização citados. Quando um mecanismo de polarização deixa de atuar, existe uma queda brusca na constante dielétrica.

Figura 40 – Variação da constante dielétrica (parte real e imaginária) em função da frequência de um campo elétrico alternado.



Fonte: adaptado de Boone (2016).

2 Capacitância

Devido às interações do dipolo com campos elétricos, os dielétricos são aplicados em capacitores, dispositivos de armazenamento de energia formados por placas paralelas condutoras, sendo o meio entre elas ocupado por um dielétrico (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Ao se aplicar uma voltagem através do capacitor, uma das placas se carrega positivamente enquanto a outra se carrega negativamente, com campo elétrico correspondente direcionado da carga positiva para negativa. A capacitância relaciona a quantidade de carga armazenada em cada uma das placas Q pela voltagem V aplicada.

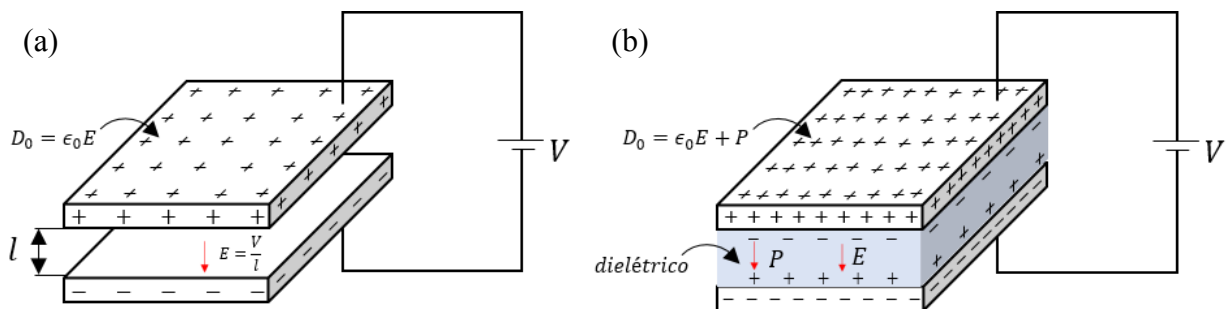
$$C = \frac{Q}{V} \quad (29)$$

A capacitância de um capacitor de placas paralelas com vácuo entre as placas, representado na Figura 41a, pode ser calculada pela relação

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (30)$$

em que A é a área das placas, l é a distância entre as placas e ϵ_0 é a permissividade do vácuo, constante universal de valor $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

Figura 41 – Capacitor de placas paralelas (a) com vácuo entre as placas e (b) com material dielétrico entre as placas.



Fonte: produção da própria autora.

Inserindo-se um material dielétrico entre as placas, representado na Figura 41b, a capacitância será

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (31)$$

sendo que ϵ é a permissividade do meio dielétrico, que será de maior magnitude que ϵ_0 . A permissividade se relaciona com a constante dielétrica pela equação

$$\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (32)$$

A inserção do dielétrico aumenta a capacitância pela diminuição do campo elétrico entre as placas. Para uma dada carga nas placas, a diferença de potencial V é reduzida e a capacitância aumenta.

3 Constante dielétrica no CCTO

O Quadro 4 abaixo resume o efeito de dopantes, temperaturas de calcinação e técnicas de processamento na constante dielétrica do CCTO.

Quadro 4 – Efeito de dopantes, temperaturas de calcinação e técnicas de processamento na constante dielétrica do CCTO.

(continua)

Referência	Estequiometria	Efeito κ	Frequência Temperatura
SUBRAMANIAN; SLEIGHT, 2002	CCTO	10286	100 kHz, temperatura ambiente
	$Y_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1743	
	$Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$	1871	
	$Na_{1/2}La_{1/2}Cu_3Ti_4O_{12}$	3560	
	$CdCu_3Ti_4O_{12}$	409	
THONGBAI; YAMWONG; MAENSIRI, 2013	CCTO	52300	1kHz, temperatura ambiente
	CCTO–xMgO (x = 5% vol.)	23600	
	CCTO–xMgO (x = 10% vol.)	21300	
PRAKASH; VARMA, 2006	CCTO	18000	1kHz, temperatura ambiente
	$Ca_{0,95}La_{0,333}Cu_3Ti_4O_{12}$	3200	
	$La_{0,666}Cu_3Ti_4O_{12}$	2900	
SHAO et al., 2007	CCTO 5h	5000	1MHz, temperatura ambiente
	CCTO 6h	7500	
	CCTO 10h	15000	
	$CaCu_{2,9}La_{0,666}Ti_4O_{12}$ 10h	5000	
	$CaCu_{2,9}La_{0,666}Ti_4O_{12}$ 20h	7500	
MANDAL et al., 2012	CCTO	1850	1kHz, temperatura ambiente
	$CaCu_{2,9}Co_{0,1}Ti_4O_{12}$	4000	
	$CaCu_3Ti_{3,9}Co_{0,1}O_{12}$	2900	
RAI et al., 2010	CCTO	1800	1kHz, temperatura ambiente
	$CaCu_{2,9}Ni_{0,1}Ti_4O_{12}$	3000	

Quadro 4 – Efeito de dopantes, temperaturas de calcinação e técnicas de processamento na constante dielétrica do CCTO.

(continuação)

Referência	Estequiometria	Efeito κ	Frequência Temperatura
RAI et al., 2010	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{12}$	2000	1kHz, temperatura ambiente
FANG; MEI; HO, 2006	$\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	7500	1kHz, temperatura ambiente
	$\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	3500	
	CCTO	28473	
	$\text{Ca}_{0,925}\text{La}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	17498	
	$\text{Ca}_{0,85}\text{La}_{0,1}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	5508	
	$\text{Ca}_{0,775}\text{La}_{0,15}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	5311	
	$\text{Ca}_{0,7}\text{La}_{0,2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	2704	
	$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	16131	
	$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	14369	
	$\text{Ca}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	11432	
	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	14348	
XUE et al., 2009	CCTO	16421	10kHz, temperatura ambiente
	$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	20681	
	$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	34678	
	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	13074	
LI et al., 2014	CCTO	~9000	1kHz, temperatura ambiente
	$\text{Ca}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~12500	
	$\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~18000	
	$\text{Ca}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~25000	
	$\text{Ca}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~5500	
	$\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~3000	
	$\text{Ca}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~900	
SHAO et al., 2007	CCTO	~22000	1kHz, temperatura ambiente
	$\text{CaCu}_{3,025}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~5500	
	$\text{CaCu}_{3,05}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~5000	
	$\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~4000	
	$\text{CaCu}_{2,975}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~6000	
	$\text{CaCu}_{2,95}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~4000	
	$\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~3000	
	$\text{CaCu}_{2,85}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~2500	
SINGH; RAI; MANDAL, 2013a	$\text{CaCu}_{2,70}\text{Mg}_{0,30}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	86084	1 kHz, 500K
SINGH, RAI, MANDAL, 2013b	$\text{CaCu}_{2,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ úmida	4341	1 kHz, 450K
	$\text{CaCu}_{2,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ semi úmida ácido cítrico	7738	

Quadro 4 – Efeito de dopantes, temperaturas de calcinação e técnicas de processamento na constante dielétrica do CCTO.

(conclusão)

Referência	Estequiometria	Efeito κ	Frequência Temperatura
SINGH, RAI, MANDAL, 2013b	$\text{CaCu}_{2,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ semi úmida glicina	4253	1 kHz, 450K
	CCTO	51555	
	$\text{CaCu}_3\text{Ce}_{0,05}\text{Ti}_{3,95}\text{O}_{12}$	22628	
	$\text{CaCu}_3\text{Ce}_{0,1}\text{Ti}_{3,9}\text{O}_{12}$	916	
	$\text{CaCu}_3\text{Ce}_{0,15}\text{Ti}_{3,85}\text{O}_{12}$	91	
MAKCHAROEN et al., 2011	CCTO	~36000	1kHz, temperatura ambiente
	$\text{CCTO}-x\text{CeO}_2$ ($x = 1,0\%$ mol)	~18000	
	$\text{CCTO}-x\text{CeO}_2$ ($x = 2,0\%$ mol)	~13000	
REN et al., 2017	CCTO	~4000	1kHz, temperatura ambiente
	$\text{Ca}_{0,995}\text{Ce}_{0,005}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~7000	
	$\text{Ca}_{0,99}\text{Ce}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~6000	
	$\text{Ca}_{0,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	~5000	

Fonte: produção da própria autora

Cálculos teóricos indicam constantes dielétricas da ordem de 40 para o CCTO, como relatado por He et al. (2002), que obteve, a partir da aproximação da densidade local (teoria do funcional da densidade), valores entre 45 e 50. Subramanian et al. (2000) foram os primeiros a relatar a constante dielétrica “gigante” do CCTO, exibindo valores experimentais de, aproximadamente, 12000 para frequência de 1kHz a temperatura ambiente. Assim como Subramanian et al. (2000), diversos estudos relatam constantes dielétricas da ordem de 10^4 e 10^5 obtidas experimentalmente.

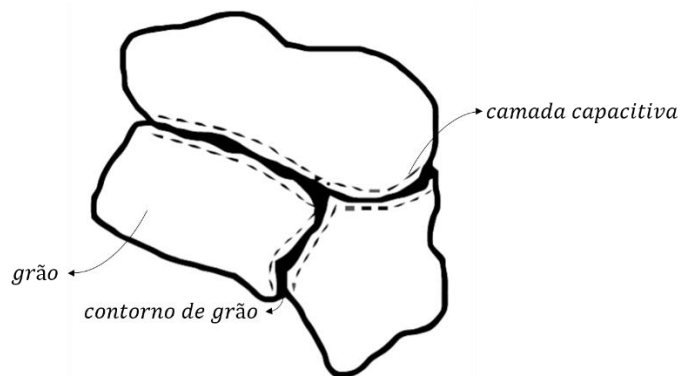
Dentre as hipóteses que buscam explicar o comportamento dielétrico no CCTO, existem fatores de origem intrínseca e extrínseca. De forma intrínseca, Subramanian et al. (2000) defendem que a polarizabilidade e a constante dielétrica são elevadas pela tensão nas ligações O–Ti–O. No entanto, a inclinação do octaedro de TiO_6 , necessária para concepção do quadrado planar ao redor do Cu^{2+} , não permite transição do CCTO para um estado ferroelétrico.

Os mecanismos extrínsecos são associados a imperfeições cristalinas, mudanças de microestrutura e heterogeneidades elétricas no material. São apresentados dois modelos: Internal Barrier Layer Capacitor (IBLC) e Nanosized Barrier Layer Capacitor (NBLC).

O modelo IBLC é a concepção mais aceita pela comunidade científica para explicar a constante dielétrica do CCTO. Nesse modelo são criadas barreiras de potencial do tipo Schottky

na junção entre grãos condutivos e contornos resistivos (SUÁREZ, 2015). Sinclair et al. (2002), por meio de espectroscopia de impedância, demonstrou que cerâmicas de CCTO apresentam heterogeneidade elétrica e consistem de grãos semicondutores com contornos de grão isolantes, como ilustrado na Figura 42. O fenômeno da constante dielétrica gigante, por consequência, foi atribuído às barreiras nos contornos de grão em lugar da propriedade intrínseca associada a estrutura cristalina.

Figura 42 – Representação do modelo IBLC.



Fonte: adaptado de González (2015).

O modelo NBLC, ainda que não seja o mecanismo mais conhecido, é uma alternativa recente bastante aceita. Este modelo propõe que a elevada constante dielétrica é devida à formação de defeitos dentro do grão, os quais podem ser do tipo falhas de empilhamento (*stacking faults*) (FANG; SHIAU, 2004). Em um cristal perfeito de CCTO, átomos Cu^{2+} e Ca^{2+} formam camadas intercaladas pelos átomos de Ti^{4+} coordenados por seis átomos de oxigênio (GONZÁLEZ, 2015). A geração de vacâncias de oxigênio na estrutura causa desequilíbrio nas cargas e, como forma de neutralizá-la, os íons Cu^{2+} são reduzidos a Cu^+ . Essa redução causa mudança relativa entre camadas, originando as falhas de empilhamento. A Figura 43 ilustra o modelo NBLC.

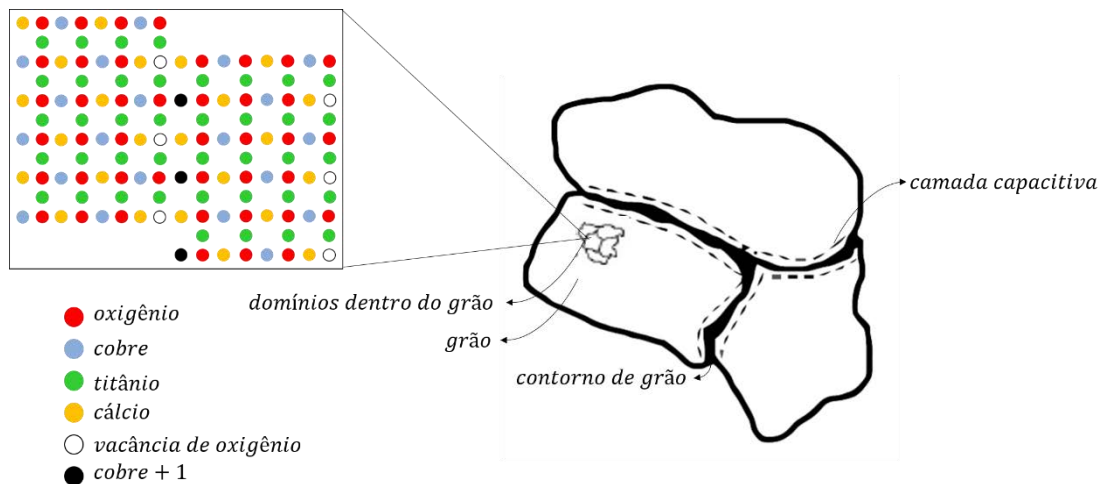
Subramanian e Sleight (2002) estudaram compostos isoestruturais ao CCTO, que apresentaram constantes dielétricas inferiores a 4000.

Thongbai, Yamwong e Maensiri (2013) realizaram a adição de nanopartículas de MgO com 0, 5 e 10 % em volume ao CCTO. No CCTO com uma fase de MgO, a perda dielétrica diminui em comparação com a fase pura de CCTO, para valores de frequência menores a 1kHz, mas sua permissividade elétrica também diminui.

Prakash e Varma (2006) examinaram o efeito da substituição de íons Ca^{2+} por La^{3+} . Houve, nesse caso, diminuição do tamanho de grão de 50 μm para 5 μm . A constante dielétrica

sofreu considerável diminuição com a substituição. Tal decréscimo na constante dielétrica foi atribuída ao incremento da resistência dos grãos e um declínio da resistência nos contornos de grão, o que afeta diretamente as camadas capacitivas (GONZÁLEZ, 2015).

Figura 43 – Representação do modelo NBLC.



Fonte: adaptado de González (2015).

Diferentes estudos têm sido conduzidos com substituição do íon Cu^{2+} . Shao et al. (2007) realizaram a substituição com átomos da La^{3+} , que causou diminuição na perda dielétrica da fase $\text{CaCu}_{2,9}\text{La}_{0,666}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, mantendo, porém, constante dielétrica relativamente alta, 7500 com pouca dependência da frequência abaixo de 1 MHz. Sugere-se a formação de uma fase secundária de CaTiO_3 , devido à insuficiência de Cu^{2+} , diminui a perda dielétrica no intervalo 120-200 kHz.

Mandal et al. (2012) estudaram a substituição com Co^{2+} . A difratometria de raios-X confirma que na estequiometria $\text{CaCu}_{3-x}\text{Co}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, a fase CCTO não muda sua estrutura e que não existem fases secundárias com baixo teor de Co^{2+} ($x = 0,1$). A constante dielétrica na fase dopada é de 4000 e apresenta forte dependência com a temperatura.

Rai et al. (2010) examinaram a substituição com Ni^{4+} . O tamanho de grão da fase dopada foi analisado via microscopia eletrônica de varredura e apresentou valores entre 10 e 50 μm . A espectrometria de raios-X confirmou a presença de alto teor de Cu^{2+} nos contornos de grão. A permissividade relativa apresentou um valor de 3000 à temperatura ambiente, aumentando com o acréscimo da temperatura.

Fang, Mei e Ho (2006) estudaram as estequiometrias $\text{CaCu}_{3,1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A baixa constante dielétrica de 3500 no composto $\text{CaCu}_{2,9}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pode ser atribuída às menores

áreas dos contornos de grão e à dificuldade no desenvolvimento de domínios dentro dos grãos refinados.

Vangchangyia et al., (2013) relatou diminuição da constante dielétrica de 28473 no CCTO puro para 14369 no $\text{Ca}_{0,9}\text{Sr}_{0,10}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Xue et al. (2009) relataram valores de constante dielétrica de 16421 para o CCTO, de 20681 para 5 % de substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} , de 34678 para 10 % e de 13074 para 20 %. As perdas dielétricas para essas estequiometrias foram de 0,04, 0,06, 0,08 e 0,04, respectivamente.

Li et al. (2014) relata a substituição do Ca^{2+} pelo Sr^{2+} no CCTO, que gerou um aumento de mais do dobro no valor da constante dielétrica para 20 % da substituição. Valores superiores a esta porcentagem uma tendência à diminuição no valor da constante dielétrica. Resultados experimentais indicam que o baixo teor de Sr^{2+} incrementa a densidade da amostra e reduz a concentração de defeitos

Shao et al., (2007) estuda o aumento da porcentagem de Cu^{2+} no CCTO, o que ocasionou diminuição da constante dielétrica para 5×10^3 .

Singh, Rai e Mandal (2013a; 2013b) estudaram o comportamento dielétrico do CCTO quando átomos de Cu^{2+} são substituídos por Mg^{2+} , encontrando valor de 86084 para $\text{CaCu}_{2,70}\text{Mg}_{0,30}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Existem alguns estudos na literatura sobre a dopagem/substituição no CCTO utilizando Ce^{4+} . Cheng et al. (2012) estudaram o comportamento dielétrico do CCTO quando átomos de Ti^{4+} são substituídos por Ce^{4+} , mostrando o cério tem grande influência no comportamento dielétrico, de modo maiores quantidades de cério fazem a constante cair de 10^4 para 10^2 .

O trabalho apresentado por Ren et al. (2017) na Electrical Insulation Conference avaliou o efeito da substituição de Ca^{2+} por Ce^{4+} no CCTO, de modo que as cerâmicas com cério apresentaram maiores constantes dielétricas quando comparadas ao CCTO puro.

Já Makcharoen et al. (2012) realizaram a dopagem do CCTO com cério com 1,00% e 2,00% em mol de Ce^{4+} , percebendo diminuição da constante dielétrica das cerâmicas dopadas com cério.

APÊNDICE B – Comportamento não ôhmico

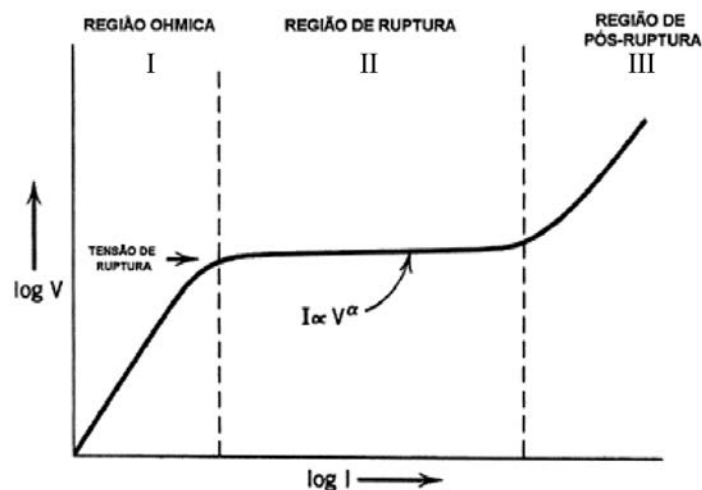
Os varistores (do inglês *variable resistor*) são materiais que apresentam como principal característica a variação não linear da corrente quando aplicada uma tensão, não obedecendo, dessa forma, à lei de Ohm. Os varistores são cerâmicas semicondutoras, que apresentam microestrutura constituída por grãos condutores e por contornos de grão isolantes. Na interface grão-contorno se formam barreiras de potencial, conferindo o comportamento não ôhmico ao material (LINO, 2013).

A exposição do varistor a tensões superiores à sua tensão de ruptura, que é definida pelas propriedades inerentes ao material e ao processamento, altera sua impedância em algumas ordens de grandeza, de um circuito aberto para aberto para um circuito de alta condutividade (SUÁREZ, 2015).

Devido à sua capacidade de detectar e desviar picos de tensão potencialmente destrutivos, os varistores são utilizados para proteger componentes vulneráveis e sensíveis em sistemas eletrônicos.

O comportamento dos varistores são convenientemente apresentados em curvas de campo elétrico vs densidade de corrente (E vs J) ou de tensão vs corrente (V vs I), como mostra a Figura 44.

Figura 44 – Curva tensão vs corrente característica de um material com comportamento varistor.



Fonte: adaptado de Bueno et al. (2000).

No gráfico, distinguem-se três regiões. A região I, também, denominada região ôhmica, é aquela na qual o comportamento é linear, seguindo a Lei de Ohm, em que a resistência é controlada pelas características físico-químicas do contorno de grão. Nesta região, a condução

dos elétrons é regida pelo campo elétrico, que apresenta magnitude suficiente para que os elétrons atravessem a barreira de potencial por efeito túnel (GONZÁLEZ, 2015).

Quando a tensão aplicada atinge a tensão de ruptura, o comportamento do varistor assume o estado condutivo mostrado na região II ou de ruptura. A relação na região não linear é modelada pela equação

$$I = kV^\alpha \quad (33)$$

sendo que α é o coeficiente de não linearidade e k é uma constante relacionada à microestrutura do material. Neste estado, a tensão é relativamente constante enquanto a corrente aumenta consideravelmente.

A região III, também chamada de região de pós-ruptura, é aquela na qual o material recupera o comportamento ôhmico, sendo o comportamento controlado pelas características do grão.

O coeficiente de não linearidade é o inverso da inclinação na região II, de modo que maiores valores de α estão relacionados com uma boa propriedade não ôhmica, ou seja, uma região II praticamente horizontal (condutor puro). Fisicamente, ele expressa quanto o material se afasta da resposta ôhmica quando solicitado eletricamente. Para seu cálculo é preciso aplicar o logaritmo à equação (33), obtendo

$$\log(I) = \log(k) + \alpha \log(V) \quad (34)$$

Assim, obtém-se

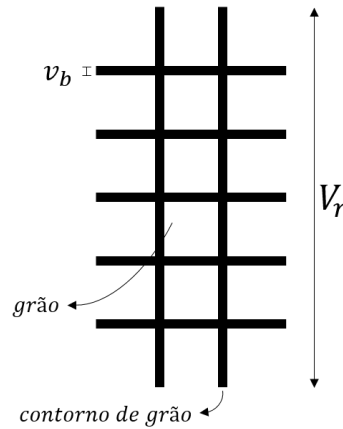
$$\alpha = \frac{\Delta \log(I)}{\Delta \log(V)} \quad (35)$$

A passagem entre as regiões I e II apresenta um aumento repentino da densidade de corrente, que ocorre quando é atingido o campo elétrico de ruptura (E_r). Por definição o campo elétrico de ruptura é o campo em que a densidade de corrente tem valor de 1 mAcm^{-2} (RIBEIRO, 2010).

A partir do modelo de bloco é possível estabelecer a tensão de ruptura de varistores tradicionais, parâmetro importante que indica a aplicação apropriada do varistor. Para tal,

considera-se os grãos como condutivos e os contornos de grão como regiões resistivas, como ilustra o modelo da Figura 45.

Figura 45 – Modelo de bloco para varistores.



Fonte: produção da própria autora.

O modelo relaciona o comportamento elétrico da amostra (tensão de ruptura, V_r) e a barreira de potencial na região do contorno de grão (tensão por barreira de potencial, v_b), podendo ser expresso pela equação

$$V_r = E_r s = \frac{v_b}{\bar{d}} s \quad (36)$$

em que E_r é o campo elétrico de ruptura, respectivamente, s é a espessura da amostra e $\bar{d}$ é o tamanho médio do grão.

Tipicamente, o coeficiente de não linearidade é calculado entre os pontos de densidade de corrente de valor 1 mAcm^{-2} e 10 mAcm^{-2} .

$$\alpha = \frac{1}{\log(E_{10 \text{ mAcm}^{-2}}) - \log(E_{1 \text{ mAcm}^{-2}})} \quad (37)$$

Valores baixos de α podem prejudicar o desempenho do componente protegido pelo desvio de energia elétrica realizado pelo varistor, uma vez que haverá transição lenta do comportamento elétrico (RIBEIRO, 2010).

Tal desvio é identificado pela corrente de fuga I_f . A corrente de fuga pode ser definida como a corrente que passa pelo varistor quando submetido a uma tensão de 80 % da tensão de ruptura, isto é,

$$I_f = I_{0,8E_r} \quad (38)$$

Este parâmetro, característico dos varistores, está associado ao tunelamento de elétrons, que consiste na capacidade de uma partícula ultrapassar a barreira de potencial mesmo que sua energia seja insuficiente para vencer tal potencial.

1 Comportamento não ôhmico no CCTO

O Quadro 5 abaixo apresenta um resumo do comportamento não ôhmico (campo elétrico de ruptura e coeficiente de não linearidade) em estudos realizados no CCTO, envolvendo a influências de dopantes, tratamentos térmicos e temperaturas de sinterização.

Quadro 5 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos e temperaturas de sinterização no CCTO e sua influência no comportamento não ôhmico.

(continua)

Referência	Estequiometria	Efeito		Densidade de corrente
		E_b (V/cm)	α	
CHUNG; KIM; KANG, 2004	CCTO sinterizado a 1100°C por 3h	~1300	–	(5–100 mA/cm ²)
RAMÍREZ et al., 2006	Ca ₂ Cu ₂ Ti ₄ O ₁₂	6560	65,00	(1–10 mA/cm ²)
MARQUES et al., 2006	CCTO (ar)	323	9	(5–100 mA/cm ²)
	CCTO (atm rica em oxigênio)	478	15	
XUE et al., 2009	CCTO	~2050	4,23	–
	Ca _{0,95} Sr _{0,05} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	~1600	4,02	
	Ca _{0,9} Sr _{0,1} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	~1000	3,31	
	Ca _{0,8} Sr _{0,2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	~3500	5,02	
LI et al., 2011a	CCTO calcinado a 950°C	430	7,50	(1–10 mA/cm ²)
	CCTO calcinado a 1000°C	680	9,80	
	CCTO calcinado a 1050°C	1120	12,50	
LI et al., 2011b	CCTO	540	11,40	(1–10 mA/cm ²)
	Ca _{1,25} Cu _{2,75} Ti ₄ O ₁₂	870	12,50	
	Ca _{1,5} Cu _{2,5} Ti ₄ O ₁₂	1500	19,00	
	Ca ₂ Cu ₂ Ti ₄ O ₁₂	3600	28,00	
ZHANG et al., 2012	CCTO	810	4,69	(1–10 mA/cm ²)
	CCTO TT a 750°C	910	5,24	
	CCTO TT a 800°C	980	5,35	

Quadro 5 – Estudos de alguns dopantes, tratamentos térmicos e temperaturas de sinterização no CCTO e sua influência no comportamento não ôhmico.

(conclusão)

Referência	Estequiometria	Efeito		Densidade de corrente
		E_b (V/cm)	α	
ZHANG et al., 2012	CCTO TT a 850°C	1040	5,43	(1–10 mA/cm ²)
	CCTO TT a 900°C	1120	5,39	
LIU et al., 2012	CCTO	328,5	3,74	(1–10 mA/cm ²)
	CCTO–NiO	316,9	3,66	
	CCTO–SnO ₂	485,7	3,77	
	CCTO–SiO ₂	296,6	2,75	
	CCTO–Al ₂ O ₃	1390,7	3,74	
THONGBAI; YAMWONG; MAENSIRI, 2013	CCTO	295	2,60	(1–10 mA/cm ²)
	CCTO–xMgO (x = 5% vol.)	1567	3,57	
	CCTO–xMgO (x = 10% vol.)	554	2,10	
VANGCHANGYIA et al., 2013	CCTO	582	3,53	(1–10 mA/cm ²)
	Ca _{0,925} La _{0,05} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	562	2,96	
	Ca _{0,85} La _{0,1} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	2832	6,11	
	Ca _{0,775} La _{0,15} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	4149	6,98	
	Ca _{0,7} La _{0,2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	5242	7,19	
	Ca _{0,95} Sr _{0,05} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	1436	5,02	
	Ca _{0,9} Sr _{0,10} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	1850	5,37	
	Ca _{0,85} Sr _{0,15} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	3402	6,90	
	Ca _{0,8} Sr _{0,2} Cu ₃ Ti ₄ O ₁₂	513	3,53	
CHENG et al., 2012	CCTO	316	3,9	-
	CaCu ₃ Ce _{0,05} Ti _{3,95} O ₁₂	947	3,0	

Fonte: produção da própria autora.

Chung, Kim e Kang (2004) estudaram a resposta elétrica em corrente contínua do CCTO. Percebe-se no estudo característica altamente não linear entre corrente e tensão. Uma barreira eletrostática intrínseca aos contornos de grão é responsável pelo comportamento não linear incomum. O coeficiente de não linearidade do CCTO alcança valores próximos a 900, medidos em um intervalo de 5 mA a 100 mA na amostra sinterizada por 3 horas.

Nesse mesmo estudo, realizou-se Microscopia de Força Atômica por Kelvin, análise variante da Microscopia de Força Atômica, que permite identificar a presença de barreiras eletrostáticas nos contornos de grão pela diferença de potencial entre grãos. A medida de I vs V realizada no interior do grão exibiu comportamento ôhmico enquanto medida de I vs V realizada através dos contornos de grão exibiu comportamento não ôhmico, o que permite

concluir que as características não lineares são consequência da barreira de potencial dos contornos de grão.

Ramírez et al. (2006) estudou o CCTO policristalino com estequiometria modificada, que apresenta 33,3 % em mol de da fase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e 66,7 % em mol de CaTiO_3 . Quando medido entre 3 mA e 30 mA, o composto apresentou coeficiente de não linearidade de 1535, bem superior ao relatado por Chung, Kim e Kang (2004), que foi calculado em intervalo maior (5 mA – 10 mA).

Marques et al. (2006) caracteriza o CCTO utilizando espectroscopia de impedância a fim de determinar a origem da barreira potencial. Observou-se que o tratamento em atmosfera rica em oxigênio gerou incremento das propriedades não ôhmicas. Tal comportamento indica que a barreira deve ser do tipo Schottky, semelhante a barreiras em varistores como ZnO e SnO_2 estudadas por Bueno et al. (2001). O modelo proposto indica que a barreira potencial se forma em uma região com alta concentração de defeitos, preferencialmente vacâncias de oxigênio, que alteram de forma expressiva a energia do *band gap*. Os contornos de grão apresentam um nível de Fermi que se difere daquele apresentado pelos grãos, de forma que nos contornos de grão haverá alta densidade de estados eletrônicos, gerando barreiras de potencial.

Baseando-se na teoria dos semicondutores, pode-se descrever a condução elétrica do CCTO condução elétrica utilizando dois tipos de barreira: Schottky ou Poole-Frenkel (FELIX; ORLANDI; VARELA, 2011). No processo de emissão Schottky, os elétrons são emitidos através da barreira de potencial pela ação da temperatura e campo elétrico, embora a emissão seja majoritariamente influenciada pela temperatura. A densidade de corrente J , a temperatura T e o campo elétrico E aplicado seguem a seguinte relação

$$J = A^* T^2 \exp \left[\frac{-(\phi_B - \beta \sqrt{E})}{kT} \right] \quad (39)$$

em que A^* é a constante de Richardson para o material, k é a constante de Boltzmann, ϕ_B é a altura da barreira de potencial formada na região de interface e β é a constante relacionada a largura da barreira potencial (FELIX; ORLANDI; VARELA, 2011).

O processo de emissão Poole-Frenkel adota a formação de estados de armadilha com potencial de Coulomb na região de superfície. A condução elétrica é influenciada pelo campo elétrico. Temos a seguinte expressão para a emissão Poole-Frenkel

$$J = cE \exp \left[\frac{-(\phi_B - 2\beta \sqrt{E})}{kT} \right] \quad (40)$$

em que c é uma constante.

Xue et al. (2009) estudaram a resposta não ôhmica em função da substituição do íon Ca^{2+} pelo íon Sr^{2+} , nas seguintes composições $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,0; 0,05; 0,10; 0,20$). As amostras com concentração $x = 0,05; 0,10$, o campo elétrico de ruptura e o coeficiente de não linearidade sofreram diminuição quando comparados com os valores da fase pura de CCTO. por outro lado, a amostra com concentração $x = 0,20$ exibiu incremento nos parâmetros.

Li et al. (2011a) realizaram o estudo calcinando os pós cerâmicos de CCTO a diferentes temperaturas, 950°C , 1000°C e 1050°C . Analisando-se os parâmetros relacionados ao comportamento não ôhmico, conclui-se que a temperatura de calcinação é importante na resposta varistora de materiais a base de CCTO.

Li et al. (2011b) estudaram o efeito do acréscimo de Ca^{2+} e decréscimo de Cu^{2+} na fase de CCTO, nas seguintes estequiometrias $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0,00; 0,25; 0,50, 1,00$). O excesso de átomos de cálcio melhora os valores de coeficiente de não linearidade e campo elétrico de ruptura, podendo ser atribuída à diminuição do tamanho de grão com o incremento de teor de Ca^{2+} , incrementando a quantidade de barreiras de potencial presentes nas amostras.

Zhang et al. (2012) sinterizaram pastilhas de CCTO a 1050°C e, em seguida, trataram termicamente em atmosfera rica em oxigênio a 750°C , 800°C , 850°C e 900°C por 2 horas. O estudo concluiu que este tipo de tratamento incrementa a barreira de potencial nos contornos de grão, o que causa aumento do campo elétrico.

Liu et al. (2012) pesquisaram as propriedades não ôhmicas da fase CCTO pura e com adição de 1 % em massa dos aditivos NiO , SnO_2 , SiO_2 e Al_2O_3 . O campo elétrico de ruptura tem seu valor diminuído as amostras comparadas com a fase pura de CCTO, exceto a amostra com Al_2O_3 . O estudo aponta que a altura e largura da barreira de potencial dos contornos de grão estão relacionadas às propriedades não ôhmicas do material.

Thongbai, Yamwong e Maensiri (2013) realizaram a adição de nanopartículas de MgO com 0, 5 e 10 % em volume ao CCTO. Tanto o campo elétrico de ruptura quanto o coeficiente de não linearidade apresentaram melhora na composição com 5 % de MgO quando comparado ao CCTO puro, enquanto na composição com 10 % houve decréscimo nos parâmetros. Concluiu-se que há forte relação entre a propriedade não ôhmica e as propriedades elétricas dos contornos de grão.

Vangchangyia et al. (2013) pesquisaram a mudança das propriedades não ôhmicas do CCTO com a substituição do íon de Ca^{2+} pelos íons La^{3+} e Sr^{2+} nas estequiometrias $\text{Ca}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ e $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, respectivamente, com $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$.

Para todas as amostras, exceto $\text{Ca}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com $x = 0,05$, os valores de campo elétrico de ruptura e coeficiente de não linearidade apresentaram incremento em relação à fase pura de CCTO.

Cheng et al. (2012) relataram os efeitos da substituição de átomos de Ti^{4+} por Ce^{4+} nas propriedades não ôhmicas. Observou-se aumento do campo elétrico de ruptura na amostra com estequiometria $\text{CaCu}_3\text{Ce}_{0,05}\text{Ti}_{3,95}\text{O}_{12}$ quando comparada ao CCTO puro, que provavelmente é causada pela existência de CeO_2 nos contornos de grão. No entanto, as características da curva campo elétrico vs densidade de corrente das cerâmicas com adição de cério se alteram consideravelmente. A característica não linear do CCTO é gradualmente enfraquecida com o aumento da substituição com cério.