



Universidade Federal do Maranhão
UFMA Campus Imperatriz
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS CaTiO_3 E $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$

IMPERATRIZ-MA

2016

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS
PEROVSKITAS CaTiO_3 E $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANA REGINA DE QUEIROZ SILVA

IMPERATRIZ-MA

2016

ANA REGINA DE QUEIROZ SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS CaTiO_3 E
 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Maranhão, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Cléber Cândido da Silva
Orientador

Prof. Dr. Rafael Mendonça Almeida
Co-orientador

IMPERATRIZ-MA

2016

de Queiroz Silva, Ana Regina.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PEROVSKITAS CaTiO_3 E

$\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$ / Ana Regina de Queiroz Silva. - 2016.

66 f.

Coorientador(a): Rafael Mendonça Almeida.

Orientador(a): Cléber Cândido da Silva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz-Ma, 2016.

1. Cerâmicas. 2. Perovskita. 3. Terras Raras. I. da
Silva, Cléber Cândido. II. Mendonça Almeida, Rafael. III.
Título.

AGRADECIMENTOS

À minha família que mesmo longe me apoia.

Aos que acreditaram em mim e me ajudaram.

Ao meu tio por ter me incentivado a entrar na faculdade, onde foi o início de tudo.

Ao meu orientador Cléber Cândido da Silva, pela confiança e conhecimento científico compartilhado

Aos meus professores da graduação e do mestrado, pelos conhecimentos compartilhados.

Aos colegas do mestrado.

Aos laboratórios da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da UFMA e professores responsáveis.

Ao LOCEM na Universidade Federal do Ceará e ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro (Portugal) pela parceria.

À Delcicleide pela amizade e pela ajuda.

As minhas amigas Karinny, Lais, Michelle, que mesmo estando distante vibram com minhas conquistas.

Agradeço inclusive aos que não acreditaram em mim ou tentaram me atrapalhar, de alguma forma me tornou mais forte.

À Lídia Raquel, pela amizade, paciência, companheirismo, ajuda de todas as horas e também pelos puxões de orelha.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Célula unitária da perovskita ABO_3 -----	16
Figura 2- Célula unitária do $CaTiO_3$ ortorrômbico -----	17
Figura 3- Tabela periódica segundo a IUPAC -----	19
Figura 4- Diagrama de energia dos íons Érbio e Itérbio -----	21
Figura 5- Esquema do diagrama de Jablonski. -----	22
Figura 6- Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV -----	28
Figura 7-Fluxograma de Síntese do $CaTiO_3$ Substituído -----	33
Figura 8 - Difratoformas de Raios-X do CTO e CTO substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	36
Figura 9- Refinamento Rietveld do CTO-----	38
Figura 10 - Espectro Raman do CTO e CTO com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	40
Figura 11-Micrografia do MEV para a amostra de CTO-----	43
Figura 12-Micrografia do MEV para a amostra de CTO:Er/Yb 1%-----	43
Figura 13-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 1,25% -----	44
Figura 14-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 1,5%-----	44
Figura 15-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 1,75% -----	45
Figura 16-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 2% -----	45
Figura 17-Espectros de luminescência do CTO substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	46
Figura 18 - Gráficos de Nyquist para a impedância do $CaTiO_3$ e $CaTiO_3$ substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	49
Figura 20-Plano complexo do módulo elétrico para o $CaTiO_3$ e $CaTiO_3$ substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	50
Figura 21-Dependência com a frequência da parte real do módulo elétrico do $CaTiO_3$ e $CaTiO_3$ substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	50
Figura 22-Dependência com a frequência da parte imaginária do módulo do $CaTiO_3$ e $CaTiO_3$ substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	51
Figura 23-Gráfico de Bode da permissividade real -----	51
Figura 24-Gráfico de Bode da parte imaginária da permissividade -----	52
Figura 25-Gráfico de Bode da perda dielétrica do $CaTiO_3$ e $CaTiO_3$ substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	52
Figura 26-Gráfico da condutividade com a frequência para o $CaTiO_3$ e $CaTiO_3$ substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 -----	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Reagentes utilizados no estudo.....	33
Tabela 2- Parâmetros de Rede do CaTiO_3 com Er_2O_3 e Yb_2O_3 em diferentes razões.....	38
Tabela 3- Representação dos modos vibracionais do CaTiO_3	39
Tabela 4-Frequência e atribuições de simetria do CTO e CTO:Er/Yb.....	41
Tabela 5-Modos vibracionais do CaTiO_3 de acordo com a literatura	41

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

LED	Light Emitter Diode
t	Fator de Tolerância
r_A	Raio do Cátion A
r_B	Raio do Cátion B
r_O	Raio do Oxigênio
ABO_3	Representação Geral dos Compostos Perovskita
$CaTiO_3$	Titanato de Cálcio
CTO	Titanato de Cálcio
Gap	Banda Proibida entre a Banda de Valência e a de Condução
S_1 e S_2	Estados Singletos Excitados
$S_1 \rightarrow S_0$	Estados Singletos Excitados
$T_1 \rightarrow S_0$	Decaimento Radioativo
IC	Conversão Interna
ISC	Cruzamento Intersistema
R_p	Perfil Residual
R_{wp}	Perfil Ponderado
MTC	Média do Tamanho de Cristalito
PV	Fotovoltaica
FL	Fotoluminescência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. CERÂMICAS	15
2.1.1. Cerâmicas de óxidos tipo Perovskita.....	16
2.1.2. CaTiO ₃ (CTO)	19
2.2. TERRAS RARAS	20
2.3. LUMINESCÊNCIA	221
2.4. CÉLULAS SOLARES DE PEROVSKITA	244
2.5. TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO	256
2.5.1. Difração de raios-X e Refinamento	256
2.5.1.1. Espectroscopia Raman.....	268
2.5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	278
2.5.1.3. Espectroscopia de Luminescência	309
2.5.1.4. Espectroscopia de Impedância.....	31
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. OBJETIVO GERAL	33
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
4. METODOLOGIA.....	34
4.1. REAGENTES UTILIZADOS	34
4.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	34
4.2.1. Síntese do CaTiO ₃ (CTO) por reação no estado sólido	34
4.2.2. Caracterização dos sistemas cerâmicos (CTO e CTO com Er e Yb)	34
4.2.2.1. Difração de raios-X (DRX)	35
4.2.2.2. Espectroscopia Raman.....	36
4.2.2.3. Microscopia eletrônica de varredura	36
4.2.2.4. Espectroscopia de Luminescência	36
4.2.2.5. Espectroscopia de Impedância.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIO-X E REFINAMENTO RIETVELD	36
5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	40
5.2.1. Análise de teoria de grupos	40
5.2.2. Raman à temperatura ambiente	40
5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	41
5.4. LUMINESCÊNCIA	46
5.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	48
6. CONCLUSÃO.....	54
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	55
8. TRABALHOS EM CONGRESSOS.....	55
9. ANEXO.....	55
10. REFERÊNCIAS.....	55

RESUMO

Nos últimos anos, as pesquisas têm aumentado com o propósito de desenvolver novos métodos de processamento de materiais que apresentem mais vantagens em relação aos processos convencionais utilizados atualmente e que sejam mais rápidos e baratos. Tem se tornado comum utilizar cerâmicas para a obtenção de dispositivos eletrônicos, dielétricos ou piezoelétricos. O material cerâmico CaTiO_3 tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos. O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar cerâmicas perovskitas à base de CaTiO_3 (Titanato de Cálcio) substituída com terras raras. A síntese e a substituição da perovskita foram feitas à partir dos materiais de partida Ca(OH)_2 , TiO_2 , Er_2O_3 e Yb_2O_3 por moagem mecânica em um moinho de bolas por 30 min, a 250 rpm para homogeneização e em seguida, foi feita calcinação em um forno tipo mufla. O pó obtido do material apresentou fase de perovskita com grupo espacial ortorrômbica $Pbnm$ 62. A célula unitária da rede cristalina apresentou os parâmetros $a=5,378 \text{ \AA}$, $b=5,441 \text{ \AA}$ e $c=7,640 \text{ \AA}$ para o CaTiO_3 , a qual possui quatro fórmulas por célula unitária. O número e tipo de modos previstos para cada estrutura pode ser dado pelo fator de grupos, havendo um total de 24 modos vibracionais Raman para o CaTiO_3 com a estrutura citada. Foram observadas as características morfológicas para as amostras de CTO (Titanato de Cálcio), preparadas por reação no estado sólido, demonstrando a formação de grãos pequenos e redondos com vacâncias, que podem ser causadas por distorções na rede cristalina. O CTO substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3 apresentou bandas típicas da luz verde em 525 e 547 nm que correspondem à transição $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. As duas bandas menores de emissão no vermelho, correspondem à transição $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. Os resultados obtidos para os sistemas cerâmicos mostraram-se satisfatórios quanto ao método utilizado para síntese, que, apresentou-se com menor custo comparado aos processos existentes.

Palavras-Chaves: Cerâmicas, Perovskita, CaTiO_3 , Terras Raras.

ABSTRACT

In recent years, research has increased in order to develop new materials processing methods have more advantages over conventional methods currently used which are quicker and cheaper. It has become common to use ceramics to obtain electronic devices, dielectric or piezoelectric. The CaTiO_3 ceramic material has been widely used in electronic devices. The objective of this study was to synthesize and characterize perovskite ceramic-based CaTiO_3 (Titanate Calcium) replaced with rare earths. The synthesis and replacement of perovskite were made from the starting materials $\text{Ca}(\text{OH})_2$, TiO_2 , Er_2O_3 and Yb_2O_3 by mechanical milling in a ball mill for 30 min at 250 rpm to homogenization and then was taken calcination in a muffle furnace. The obtained material powder showed perovskite phase to the orthorhombic space group $Pbnm$ 62. The unit cell of the crystal lattice parameters showed $a = 5.378 \text{ \AA}$, $b = 5.441 \text{ \AA}$ and $c = 7.640 \text{ \AA}$ for the CaTiO_3 , which has four per unit cell formula. The number and type of modes provided for each frame can be given by the factor groups having a total of 24 vibrational modes Raman for CaTiO_3 with said structure. The morphological characteristics were observed for the samples CTO (calcium titanate) prepared by solid state reaction, demonstrating the formation of small, round grain vacancies, which may be caused by distortions in the crystal lattice. The CTO replaced with Er_2O_3 and Yb_2O_3 showed typical bands of green light at 525 and 547 nm corresponding to the transition ${}^4\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. The two smaller emission bands in the red, correspond to transition ${}^4\text{F}_{9/2}$ to the ground state ${}^4\text{I}_{15/2}$. The results obtained for the ceramic systems were satisfactory as the method used for synthesis, who presented with lower cost compared to existing processes.

Keywords: Ceramics, Perovskite, CaTiO_3 , Rare Earth.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais estão completamente inseridos no nosso cotidiano com referência a transportes, habitação, roupas, comunicações e produção de alimentos e a cada seguimento da nossa vida é influenciado pelos materiais, seja em maior ou menor grau. Historicamente, o desenvolvimento das civilizações está diretamente relacionado com a habilidade dos seus membros em produzirem e manipularem materiais para suprir suas necessidades, por exemplo, na Idade da Pedra ou Idade do Bronze [1].

Nos últimos anos, as pesquisas têm aumentado com o propósito de desenvolver novos métodos de processamento de materiais que apresentem mais vantagens em relação aos processos convencionais utilizados atualmente [2] e que sejam mais rápidos e baratos de obter-se. Além disso, grande atenção tem sido dada ao desenvolvimento de telas avançadas para aplicações multimídia, que podem substituir alguns tubos de raios catódicos [3]. Por isso, tem se tornado comum utilizar cerâmicas para obter-se dispositivos eletrônicos, dielétricos ou piezoelétricos.

Com o rápido desenvolvimento da ciência de materiais e da tecnologia fotoelétrica ocorrido nas últimas décadas, os diodos à base de emissores de luz (LEDs) são considerados como uma fonte de iluminação mais eficiente, com mais economia de energia, maior vida útil e respeito pelo ambiente [4]. Materiais nanoestruturados são de particular interesse na física de luminóforos e meios de comunicação a laser. Nanomateriais, cristais fotônicos e nanopós dopados ou substituídos com íons fluorescentes, são uma potencial utilização em medicina, biologia e óptica [5].

As aplicações para as cerâmicas são diversas, tijolos, telhas, componentes eletrônicos e magnéticos. Estas aplicações utilizam uma vasta gama de propriedades exibidas pelas cerâmicas. As funções dos produtos cerâmicos são dependentes da sua composição química e microestrutura, o que determina as suas propriedades. A relação entre estrutura e propriedades é um elemento chave na ciência de materiais. Dividi-se as mesmas de acordo com as suas propriedades e aplicações, é comum classificá-las como tradicionais ou avançadas [6]. Um exemplo comum de cerâmicas avançadas que tem sido muito utilizada nos últimos anos são as Perovskitas.

A estrutura perovskita é uma das mais encontradas na química inorgânica do estado sólido. Sua classe de estrutura abrange uma enorme variedade de compostos e acomoda a maior parte dos íons metálicos da tabela periódica com um número significativo de diferentes ânions. Embora os mais numerosos e mais interessantes compostos com estrutura perovskita sejam

óxidos e fluoretos, alguns hidretos, oxifluoretos e oxinitretos também cristalizam nesta estrutura [7].

Recentemente, as perovskitas $MTiO_3$ ($M = Ca$ ou Sr) têm atraído considerável atenção como uma importante classe de óxidos mistos e como candidatos a dispositivos óptico-eletrônicos devido as várias aplicações por causa de suas propriedades físicas [8]. As propriedades físicas de óxidos ABO_3 tipo perovskita, tais como: propriedades elétricas, magnéticas e ópticas; têm sido amplamente investigadas no que diz respeito à estrutura do cristal. Estes materiais têm estruturas cristalinas relativamente simples, mas que podem ser modificadas por substituição dos íons em sítios específicos [9].

O material cerâmico $CaTiO_3$ tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos e é um componente-chave de *synroc* (tipo de rocha sintética utilizada para armazenar lixo nuclear) [10]. O Titanato de Cálcio (CT) tem atraído muita atenção por causa de sua ampla gama de potenciais aplicações, tais como, células solares sensibilizadas com corante e implantes ósseos [11]. Materiais dopados com terras raras (TR) são utilizados em dispositivos como sensores ópticos, amplificadores, guias de ondas, iluminação de estado sólido e lasers [12].

Ultimamente os materiais à base de perovskita de halogeneto ($CH_3NH_3PbX_3$, $X =$ halogênio) tem atraído atenção para a sua promissora aplicação em células solares como componentes de absorção de luz [13]. A tecnologia das células solares a base de perovskita são baseadas em células solares sensibilizadas por corante Grätzel. Em 1991, O'Regan e Grätzel desenvolveram uma célula solar foto eletroquímica de baixo custo baseada em filmes nanocristalinos de TiO_2 sensibilizados por corante molecular. A camada de TiO_2 é necessária para evitar o contato entre o óxido transparente condutor e o material de transporte das lacunas. Os princípios fundamentais das células solares sensibilizadas por corante Grätzel são semelhantes às de células solares sensibilizadas por corante a base de eletrólito líquido [14].

As propriedades ópticas do sistema ABO_3 ($A = Ca, Sr$ e Ba e o $B = Nb, Ti, Si, Zr, etc.$) dopado com íons de diferentes terras raras, tais como: Sm^{+3} , Tm^{+3} , Tb^{+3} , Er^{+3} , Eu^{+3} e Dy^{+3} ; tem sido amplamente relatadas. As propriedades incluem exemplos de mudanças na absorção óptica e luminescência que correspondem às transições impulsionadas pelos elétrons detectados por diferentes fontes de excitação [15].

Materiais ópticos dopados com terras raras (TR) para luminescência têm sido muito atrativos, devido às suas amplas aplicações em materiais. A forma de níveis de energia de íons TR e do ambiente local correspondente desempenha um grande papel na eficiência de “up conversion” na luminescência. Entre os íons TR, o Er^{3+} é um candidato adequado para processos luminescentes devido aos seus estados excitados de longa duração. Além disso, a

transferência de energia do Yb^{3+} para Er^{3+} torna o íon Yb^{3+} um ótimo sensibilizador, o que pode melhorar a eficiência de conversão ascendente de íons Er^{3+} [16].

Os Titanatos de metais alcalinos terrosos funcionam como boas matrizes luminescentes devido à excelente estabilidade química, o que os torna um dos materiais mais interessantes para uma ampla variedade de aplicações tecnológicas [12]. O método do estado sólido tem recebido muita atenção devido ao baixo custo e simplicidade do processo [17]. Os compostos preparados desta maneira incluem os materiais tecnicamente mais importantes, tais como, espinélios, ferritas ou titanatos [18].

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização das perovskitas de CaTiO_3 não substituídas e substituídas com terras raras Er^{3+} e Yb^{3+} , visando a obtenção de materiais alternativos para possíveis aplicações em lasers, LEDs, capacitores e eletrodos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas

A palavra cerâmica vem do grego *keramicos*, que significa “matéria queimada”, nos indicando que as propriedades desejadas desses materiais são alcançadas por meio de um processo de tratamento térmico a altas temperaturas conhecido por ignição. A maior parte das cerâmicas é composta por elementos metálicos e não metálicos, nos quais as ligações interatômicas variam de puramente iônicas, até totalmente covalentes. Muitas cerâmicas possuem uma combinação dessas ligações, sendo que, o grau da natureza iônica depende da eletronegatividade [1].

Com o progresso tecnológico, os materiais naturais se tornam insuficientes para satisfazer a crescente procura por matérias primas. Nos tempos antigos, os seres humanos utilizavam fogo para sintetizar, melhorar ou alterar as propriedades dos materiais disponíveis naturalmente. A invenção do forno impulsionou avanços revolucionários na metalurgia, vidro e tecnologia cerâmica [19].

As ligações iônicas concedem aos materiais cerâmicos alta estabilidade e temperatura de fusão superior aos metais e orgânicos, além de maior dureza e resistência às alterações químicas. Nas cerâmicas em que prevalecem as ligações iônicas, a estrutura dos cristais é composta por íons carregados eletricamente. Os íons metálicos são cátions que, carregados positivamente, doam elétrons da sua camada de valência para os ânions, íons não metálicos que

são carregados negativamente [20]. De acordo com as propriedades e aplicações é comum classificar as cerâmicas em tradicionais ou avançadas [6].

As cerâmicas tradicionais são geralmente feitas à base de argila e sílica. Às vezes, existe uma tendência em associar a cerâmica tradicional com tecnologia baixa, no entanto, técnicas de fabricação avançadas são frequentemente utilizadas. Cerâmicas avançadas são conhecidas como "especiais", "técnicas" ou cerâmica de "engenharia". Elas exibem propriedades mecânicas superiores às tradicionais, resistência à corrosão/oxidação, ou propriedades elétricas, ópticas e/ou magnéticas [6].

Os materiais avançados são cruciais para o crescimento, prosperidade e rentabilidade de qualquer indústria. O interesse pelos materiais cerâmicos avançados entre cientistas e corporações nos últimos anos e materiais cerâmicos, que possuem propriedades com aplicações de ponta, são cada vez mais comuns. Os materiais cerâmicos avançados incluem: óxidos, carbonetos, nitretos, boretos, silicatos, materiais compósitos e vitrocerâmicos [20].

As cerâmicas de óxidos tipo perovskita possuem muitas propriedades interessantes, devido à sua valência mista, à não estequiometria de cátions ou ânions e à configuração dos cátions, o que proporciona uma ampla e diversificada faixa de propriedades químicas e físicas úteis. Dentre estas propriedades podem-se destacar características elétricas, dielétricas, ferroelétricas, piezoelétricas, supercondutoras, magnéticas e ópticas. Assim, muitos esforços têm sido feitos para integrá-los a eletrônica. Conseqüentemente, o óxido complexo do tipo perovskita forma um amplo campo de pesquisa em química de materiais [21,7].

2.1.1. Cerâmicas de óxidos tipo Perovskita

A perovskita possui uma estrutura que provém do mineral CaTiO_3 , descoberta pelo geólogo alemão Gustave Rose, em 1839, nos montes Urais na Rússia, sendo posteriormente caracterizada pelo também mineralogista Count Lev A. Perovski, a qual recebeu esse nome em sua homenagem. Os compostos com essa estrutura podem ser representados pela fórmula geral ABX_3 , onde A é um cátion de um metal alcalino ou alcalino terroso coordenado por 12 íons, B é um cátion de metal de transição, que se encontra no centro envolto por 6 íons e X refere-se a Oxigênio ou Flúor [22,23].

Embora os mais numerosos compostos com a estrutura perovskita sejam óxidos e fluoretos, alguns hidretos, oxifluoretos e oxinitretos também cristalizam nesta estrutura. O óxido de perovskita ideal tem a fórmula geral ABO_3 e sua estrutura cristalina é cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [7]. É possível a substituição total ou parcial dos cátions A ou B por cátions de diferentes

valências. Quando a valência total do sítio dos cátions A e B ($n+m$) é menor que 6, a carga que falta é constituída por lacunas nos sítios da rede do oxigênio [24]. As lacunas são causadas por defeitos energéticos associados as substituições de íons a partir de cálculos estequiométricos, esses defeitos causam mudança na microestrutura e propriedades elétricas [25].

A Perovskita ABO_3 , frequentemente, é ilustrada como uma estrutura cúbica ideal. Nesta estrutura os cátions A e B ocupam os vértices e o centro do cubo, respectivamente, enquanto que os ânions O^{2-} ocupam a face e, devido às distorções do tipo Jahn-Teller, ela apresenta-se principalmente como tetragonal ou ortorrômbica [26]. A célula unitária da perovskita (Figura 1) mostra o cátion A ocupando o centro do cubo, os cátions B nos vértices e os ânions de oxigênio nas arestas [27].

O acoplamento Jahn-Teller induz distorções de baixa simetria que são responsáveis pelas propriedades relacionadas com a ordenação e distorção do orbital. Os acoplamentos entre íons octaédricos de metais de transição governam propriedades dos materiais como: supercondutividade, magnetorresistência, fenômenos anti-ferromagnéticos associados com magnetismo de spin baixo, piezomagnetismo ou polimorfismo, fenômenos físicos induzidos por alterações estruturais [28].

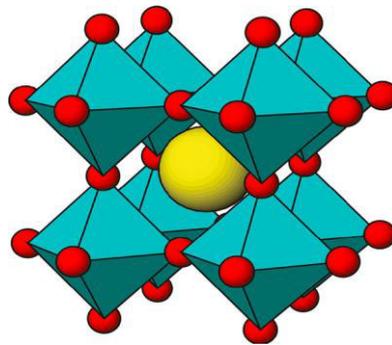


Figura 1- Célula unitária da perovskita ABO_3 [29]

Os compostos de $CaTiO_3$ (Figura 2) e $SrTiO_3$ podem ter uma alta constante dielétrica, apesar das perovskitas possuírem estrutura cúbica, algumas mudanças podem ser introduzidas nas mesmas. Para o $BaTiO_3$, o cátion Ti^{+4} pode mudar sua posição para fora do centro, isso resulta numa simetria não cúbica e gera um dipolo eletrostático, no qual as cargas positivas e negativas se alinham em torres opostas à extremidade da estrutura. Os dipolos são responsáveis pela ferroeletricidade exibida no $BaTiO_3$. Os materiais que apresentam em sua constiução estes compostos podem ser usados como capacitores [30].

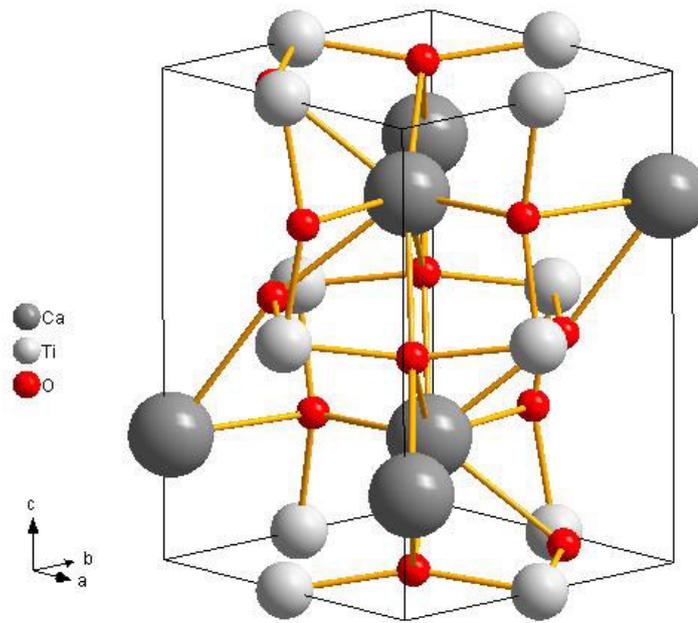


Figura 2- Célula unitária do CaTiO₃ ortorrômbico [Fonte do Autor]

As perovskitas ABO₃ (ortorrômbica) (A = Mg, Ca e B = Si, Ge) têm sido intensamente estudadas, uma vez que, é um dos componentes mais importantes do manto terrestre [31]. Perovskitas com íons de metais de transição (TMI) no sítio B mostram uma enorme variedade de propriedades eletrônicas ou magnéticas. Esta variedade não está apenas relacionada à sua flexibilidade química, mas também, ao caráter complexo que os metais de transição possuem em certas coordenações com oxigênio ou halogenetos [32].

Para medir o desvio da idealidade da estrutura cúbica, define-se o fator de tolerância t , de acordo com a equação 1:

Equação 1:
$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad [33]$$

Já que na estrutura ideal os átomos se tocam, o fator de tolerância é calculado a partir das distâncias interatômicas A-O e B-O, que são definidas como a equação 2:

Equação 2:
$$(r_A + r_O) = \frac{a}{\sqrt{2}} \text{ e } (r_B + r_O) = \frac{a}{2} \quad [33]$$

Onde r_A é o raio iônico do cátion A, r_B é o raio iônico do cátion B e r_O é o raio iônico do ânion.

Para a perovskita cúbica ideal, o fator t corresponde a 1 e apenas alguns materiais

aproximam-se desse valor em altas temperaturas. As distorções ficam entre $0,8 < t < 1,0$, quando o fator de tolerância vai além desse valor, a estrutura deixa de ser a perovskita e passa a ser, por exemplo, ilmenita, calcita ou argonita [33].

2.1.2. Titanato de Cálcio - CaTiO_3 (CTO)

O titanato de cálcio (CaTiO_3) é bem conhecido por dar seu nome ao mineral, perovskita, a grande família de compostos iso-estruturais (ABO_3) com propriedades-chave para aplicações de materiais [34]. Estes materiais têm sido amplamente investigados, devido às suas interessantes propriedades elétricas e dielétricas. A busca por dispositivos eletrônicos de CaTiO_3 incluem varistores, condensadores, elemento de resistência sensível ao calor e células solares. Dependendo da temperatura de transição o CaTiO_3 apresenta diversas estruturas, a 1.227°C a sua estrutura vai de ortorrômbica a tetragonal e, a 1.327°C ele passa a ter a estrutura cúbica [17]. Alguns dos primeiros dados das propriedades dielétricas do CaTiO_3 foram publicados na década de 70 por Kell et al. [35].

Assim, o CaTiO_3 possui estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ abaixo de 1.107°C . O grupo espacial não convencional $Pnma$ é deliberado para a estrutura ortorrômbica. Em temperaturas entre 1.107 e 1.227°C ocorre uma transição de fase e o grupo espacial muda para $Cmcm$. A 1.227°C , a estrutura ortorrômbica transforma-se em tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$. Acima de 1.307°C , o material exhibe uma estrutura cúbica com grupo espacial $Pm3m$ [9].

O CTO é um óxido complexo estável química e termicamente, que tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos como um material dielétrico [36]. O CaTiO_3 na sua forma cristalina, apresenta um comportamento semicondutor e, quando excitado por radiação acima da sua banda de energia, ele apresenta uma ampla banda luminescente esverdeada. Este material pode acomodar íons de terras raras nos locais A ou B e este óxido substituído pode ser utilizado para provocar mudanças em seu comportamento óptico [37].

Recentemente, titanatos dopados com íons terras raras têm atraído muita atenção por causa de suas propriedades luminescentes promissoras, e potenciais aplicações para LEDs brancos. Por causa da estabilidade química, os fósforos de titanato de cálcio têm sido substituídos com íons terras raras e extensivamente estudados para uso como LEDs [38]. O CaTiO_3 é utilizado em materiais eletro cerâmicos e como filmes finos para dispositivos eletroluminescentes, devido à sua baixa densidade de carga. Esta perovskita pode também ser usada como componente de sensores e como material para aplicações biomédicas [39].

As cerâmicas de titanato de cálcio são ótimos candidatos para uso como ressonadores dielétricos em sistema de comunicação “wireless”. Estas aplicações requerem a combinação de alta permissividade relativa (ϵ_r), coeficiente de temperatura de frequência de ressonância próxima de zero (τ_f) e baixa perda dielétrica ($\tan \delta$). Além disso, o CTO apresenta uma elevada permissividade (160), no entanto, acompanhado por um grande valor positivo de τ_f (+850 ppm/°C). Sabe-se que a produção de novos materiais fotoluminescentes é muito atraente para a tecnologia moderna [40].

2.2. Terras Raras

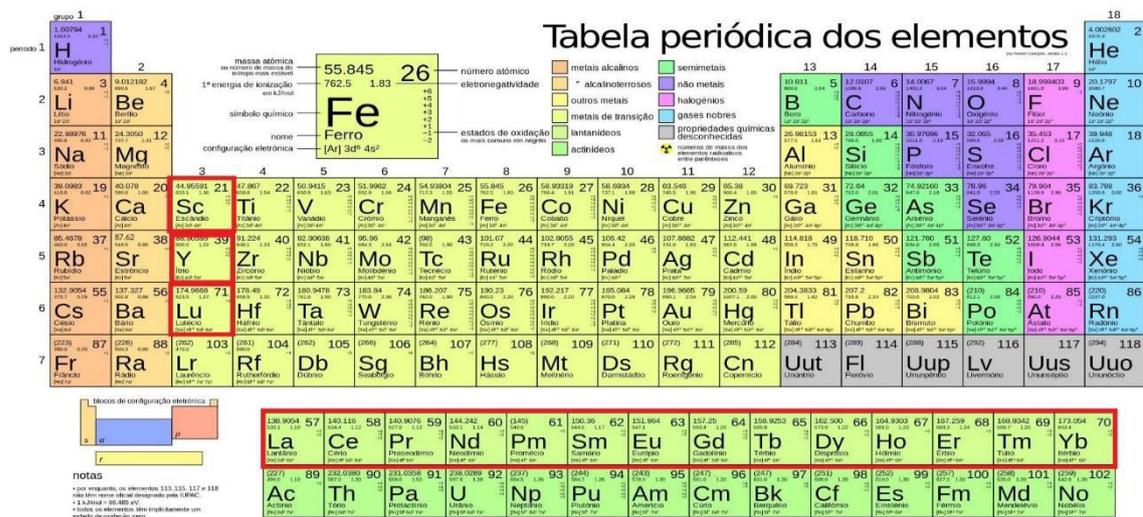


Figura 3- Tabela periódica segundo a IUPAC

Os elementos de terras raras (TR), destacados em vermelho na Figura 3, incluem os 15 elementos dos lantanídeos (Z = 57 a 71) assim como Escândio (Z=21) e Ítrio (Z = 39). Eles são assim chamados porque a maioria deles foram originalmente isolados nos séculos 18 e 19, como óxidos de minerais raros. Devido à sua reatividade, os TR são minerais difíceis de refinar. Além disso, processos de separação eficientes não foram desenvolvidos até o século XX por causa da semelhança química dos TR [41]. O uso do nome terras raras, no entanto, é reprovado pela IUPAC, já que os elementos não são raros. Na verdade, o cério é o 26º elemento mais abundante na crosta terrestre, o neodímio é mais abundante do que o ouro e até mesmo o túlio (o lantanídeo que menos ocorre naturalmente) é mais abundante do que o iodo [42].

A estrutura eletrônica dos lantanídeos, com poucas exceções, é [Xe] 6s²4fⁿ. Em seus compostos, elétrons 6s são perdidos e os íons têm a configuração [Xe] 4fⁿ. A química dos lantanídeos difere dos principais elementos do grupo de metais de transição, devido à natureza

dos orbitais 4f. Estes orbitais são blindados no interior do átomo e protegidos por elétrons 4d e 5p. Como resultado, os elementos químicos são determinados pelo seu tamanho, que diminui gradualmente a partir de 102 pm (La^{3+}) com o aumento do número atômico de 86 pm (Lu^{3+}), a chamada contração lantanídica [43].

A contração lantanídica é a mesma que causa a ocorrência na série de transição do bloco d, isto é, a blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo subnível. À medida que seguimos do Lantânio ao Lutécio, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam. A blindagem de um elétron por outro é muito imperfeita (mais que os elétrons d) devido a forma dos orbitais, de modo que a cada aumento da carga nuclear há um aumento eficaz dos elétrons 4f, provocando redução da camada. O acúmulo sucessivo dessas contrações é responsável pela contração total dos lantanídeos [44].

Íons terras-raras em óxidos têm preferência energética ao estado trivalente. Seus elétrons de valência $4f^n$ são protegidos pela nuvem de elétrons $5s^2p^6$. Segundo esta configuração de elétrons, as linhas nítidas, devido às transições f-f são observadas na absorção e fluorescência de espectros ópticos. Estas propriedades são adequadas para lasers e fibras de amplificadores. Alguns íons de terras raras podem ser incorporados como íons bivalentes em óxidos [45].

As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo conjunto de microestados como os números quânticos M_L e M_S que correspondem às projeções de um valor de L e S, também chamado de termos espectroscópicos. Ele é escrito como $^{2S+1}L_J$, onde L_J é uma letra maiúscula (S, P, D, F, G....) que corresponde aos valores de L (0, 1, 2, 3, 4...). A multiplicidade de um termo, ou seja, o número de microestados que se reagrupa, é dado por $(2S + 1) \times (2L + 1)$. Uma configuração eletrônica contém vários termos e a soma das suas multiplicidades é igual à degenerescência da configuração [46].

O íon terra rara Er^{3+} é um dos dopantes mais utilizados em telecomunicações para fibras amplificadoras de 1.5 μm e por causa da alta taxa de conversão de lasers de emissão no verde-visível [47]. Entre os íons lantanídeos (III), o Yb^{3+} é o único caracterizado pela interessante emissão de transferência de carga em detectores de neutrinos ou na imagem médica nuclear devido à grande diferença de energia entre seu estado de transferência de carga e o maior estado excitado 4f [48].

O desenvolvimento de materiais inorgânicos luminescentes tem sido objeto de extensa pesquisa nos últimos anos por causa de suas aplicações em dispositivos que envolvam a produção artificial de luz. A este respeito, as terras raras são bons candidatos para centros luminescentes devido às transições especiais na intra-camada 4f [49].

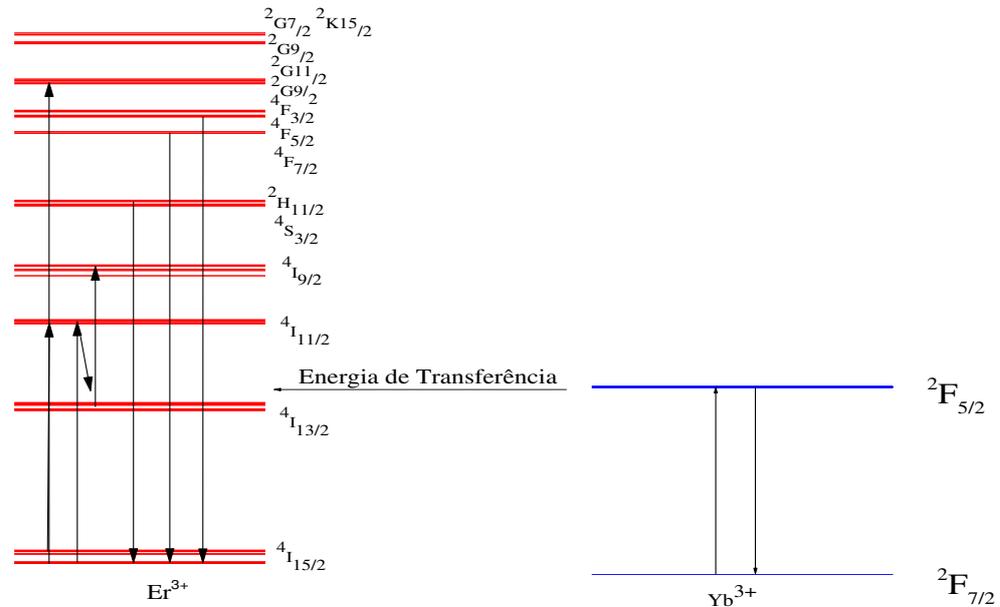


Figura 4- Diagrama de energia dos íons Érbio e Itérbio [50]

2.3 Luminescência

A luminescência é a emissão espontânea da luz a partir dos estados excitados de sistemas eletrônicos. A emissão é precedida pelo processo de excitação, que pode ser produzida por uma variedade de agentes. Se for conseguida pela absorção de luz é chamada de fotoluminescência, se pela ação de um campo elétrico eletroluminescência, se por uma reação química de quimiluminescência, e assim por diante [51].

Dependendo do método de excitação, são definidos diferentes tipos de luminescência, por exemplo, fotoluminescência (emissão após a excitação por irradiação com radiação eletromagnética), eletroluminescência (emissão por recombinação de elétrons e lacunas sob a influência de um campo elétrico), quimiluminescência (produção de luz através de uma reação química), ou triboluminescência (emissão observada por aplicação de tensões mecânicas ou fratura de cristais) [52].

As Técnicas baseadas em luminescência continuam atraindo considerável atenção devido não só à sua atual gama de aplicações, bem como também seu grande potencial nas áreas de dispositivos ópticos e biomedicina. Numerosos materiais luminescentes, tais como proteínas fluorescentes, corantes orgânicos, complexos de metais, semicondutores, nanopartículas de metais nobres, bem como fósforos inorgânicos dopados com lantanídeos, têm sido

desenvolvidos para uso em várias aplicações [53].

A fotoluminescência (FL) em materiais sólidos é sempre resultante do decaimento radioativo das transições eletrônicas. Nos semicondutores, a FL vem da banda de transição ou estados excitados, ao passo que em isoladores de impurezas, por exemplo, metais de transição ou íons de terras raras. Recentemente, tem-se relatado a emissão intensa FL para a perovskita ABO_3 amorfa, como o $BaTiO_3$ (BTO), $CaTiO_3$ (CTO), $PbTiO_3$ (PTO), $SrTiO_3$ (STO) e também os materiais $(Ba, Sr)TiO_3$ (BST) e $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT) em amostras em pó ou filmes sólidos [54]. A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência.

Uma abordagem útil para compreender os detalhes do processo de excitação e emissão é para apresentar o processo sob a forma de um diagrama concebido por Alexander Jablonski na década de 1930. A Figura 4 exibe, no lado esquerdo, o estado singlete. Este estado mantém emparelhado os elétrons de spins opostos (+1/2 e -1/2). S_0 está no estado fundamental e representa a energia de uma molécula que não está excitada pela luz, S_1 e S_2 são os estados singletos excitados, no qual um elétron externo é impulsionado para um estado diferente. S_2 contém mais energia do que S_1 e o mesmo uma energia maior que o estado fundamental S_0 [55].

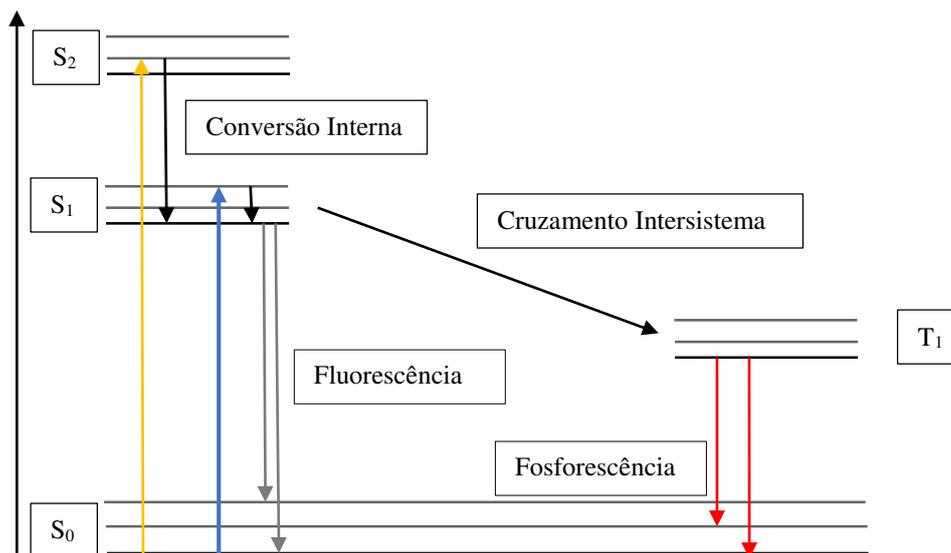


Figura 5- Esquema do diagrama de Jablonski. [56]

O estado tripleto, no lado direito do diagrama, nesse caso, um elétron externo é impulsionado para um novo orbital, passa por uma reversão no spin, de maneira que os pares de elétrons fiquem paralelos. Segundo a Teoria Quântica é proibido um elétron está em qualquer estado de spin diferente dos dois elétrons emparelhados (+1/2 e -1/2). Assim, para o elétron inverter a rotação, ele deve passar por uma transição “proibida”, que é relativamente

improvável. Contudo, os elétrons podem passar por um cruzamento intersistema entre os estados singleto e tripleto [55].

As transições radioativas $S_1 \rightarrow S_0$ são permitidas, pela regra de conservação do spin (duração de aproximadamente 10^{-9} s) e se denomina fluorescência. Os decaimentos radioativos $T_1 \rightarrow S_0$ são proibidos e passam a ser conhecidos como fosforescência. As transições não radioativas são processos que ocorrem em diferentes estados eletrônicos e são induzidos pela vibração molecular [57].

Quando o processo de relaxação ocorre em níveis de mesma multiplicidade ($S \rightarrow S$ ou $T \rightarrow T$), sem a emissão do fóton, tem-se o processo de conversão interna (IC). Outra probabilidade é a ocorrência do cruzamento intersistema (ISC), que dá origem a elétrons excitados no estado tripleto durante o decaimento de um estado singleto excitado, que perde energia da vibração ($S_1 \rightarrow T_1$). Essa relaxação irá originar o decaimento do nível tripleto T_1 para o estado fundamental S_0 , resultando no processo de fosforescência, como mencionado anteriormente. A transição ISC ocorre apenas entre estados de diferentes multiplicidades ($S \rightarrow T$ ou $T \rightarrow S$) [57].

Uma vez que a intensidade de luminescência não é apenas proporcional ao rendimento quântico da luminescência, mas também, a quantidade de luz absorvida, a absorção fraca da luz resulta na luminescência fraca. No entanto, o problema da fraca absorção da luz pode ser superado pelo chamado efeito de antena (ou sensibilidade) [53].

A possibilidade de obter-se fósforos que emitem radiação ultravioleta (UV) para bombardeamento no infravermelho (IV), pode conduzir a importantes aplicações na biologia, medicina e tratamento de águas residuais. Dada a pequena profundidade de penetração da radiação UV em tecidos biológicos ou em meios turvos, os fósforos emissores de UV e bombardeados no IR podem produzir radiação UV profunda dentro do material [58].

O uso da luminescência de terras raras em materiais luminescentes persistentes é uma das últimas aplicações dos elementos de terras raras. Desde meados da década de 1990 uma geração completamente nova de fósforos luminescentes persistentes tem sido desenvolvidas e parcialmente inseridas no mercado comercial [59]. Durante os últimos anos as propriedades eletrônicas e estrutura atômica de uma grande variedade de filmes finos da perovskita ABO_3 têm sido extensivamente estudados. Titanatos com propriedades fotoluminescentes têm sido amplamente utilizados em áreas da tecnologia moderna aplicada na indústria eletrônica [60].

2.4 Células Solares de Perovskita

Aumentos na demanda global por energia, previsto para ser tão alto quanto 1 GW/ dia, exercerá uma pressão significativa sobre a infraestrutura de energia atual. Este desafio iminente, juntamente com o esgotamento das fontes de energia tradicionais à base de combustíveis fósseis e a ameaça da mudança climática, exige o desenvolvimento de tecnologias de energia renováveis. Das possíveis abordagens de energia renovável, a energia fotovoltaica (PV), a conversão da luz solar em eletricidade, representa um caminho promissor [61].

Hoje, fontes de energia renováveis são responsáveis por quase 20% da produção total de eletricidade, sendo que esta participação mudou desde 2000. Em 2008, 85% da eletricidade gerada a partir de fontes renováveis vieram de energia hidroelétrica, sendo que as outras fontes de energias renováveis combinadas são de 2%. As energias eólicas e fotovoltaicas (PV) vêm crescendo acentuadamente na última década [62].

Ao longo dos últimos anos, surgiu, um novo candidato a células solares fotovoltaicas orgânica-inorgânica a base de perovskitas de haleto e chumbo e, em particular, iodeto de metil amônio chumbo (MAPbI_3). Em novembro de 2014, essas perovskitas se juntaram a um grupo seleto de materiais demonstrando uma eficiência de conversão de energia solar acima de 20% [63].

O material chave para a célula solar de perovskita que vem recebendo, recentemente, grande atenção é o halogeneto organometálico $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{MX}_3$ ($\text{M} = \text{Pb}$ ou Sn , $\text{X} = \text{Cl}$, Br ou I), cujas estruturas e propriedades físicas foram relatadas em 1978. Estes materiais de perovskita à base de iodetos de Chumbo ou Estanho foram estabilizados principalmente como estruturas de perovskita cúbica à temperatura ambiente [64].

Desde as primeiras informações em 2009, perovskitas de iodetos organometálicos híbridos surgem como uma promissora tecnologia fotovoltaica de filmes finos e, recentemente, chegou a eficiência de conversão de energia solar em elétrica acima de 20%. As células solares de perovskita são finas (inferior a $1 \mu\text{m}$), mas, são geralmente construídas em cima de substratos muito mais espessos, rígidas e flexíveis, que proporcionam robustez mecânica para os dispositivos [65].

As células de combustível de óxido sólido têm atraído interesse significativo para aplicação em energia, devido à sua alta eficiência e baixas emissões de gases de efeito estufa, em comparação com a geração de energia convencional. Eles operam a temperaturas elevadas (500-1000 °C), oferecendo benefícios em termos de flexibilidade de combustível (hidrogênio ou hidrocarbonetos) e são materiais de menor custo (eletrodos de metal não refinado), em

comparação com células de combustível de baixa temperatura (por exemplo, células de combustível de eletrólito polimérico) [66].

2.5 Técnicas Utilizadas na Caracterização

2.5.1. Difração de raios-X e Refinamento Rietveld

A técnica de difração de raios-X são úteis na caracterização de materiais cristalinos, tais como, metais, cerâmicas, minerais, polímeros, ou outros compostos orgânicos ou inorgânicos. A técnica de difração de raios-X pode ser utilizada para identificar as fases presentes em amostras e para fornecer informações sobre o estado físico da mesma, assim como, tamanho de grão, textura, e perfeição do cristal [67]. Nos últimos anos, técnicas de quantificação e composição atômica não destrutivas têm sido utilizadas: Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X [68], Espectroscopia de reflexão de raios-X [68], Energia Dispersiva de Fluorescência de raios-X [69].

A Difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente que são capazes de dispersá-la e têm espaçamentos que são comparáveis em magnitude ao comprimento da onda. Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que têm altas energias e comprimentos de onda curtos na ordem dos espaços atômicos para os sólidos. Quando um feixe de raios-x colide com um material sólido, uma porção deste feixe será dispersado em todas as direções por elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra no caminho do feixe que deve satisfazer a Lei de Bragg.

Equação 3:
$$N\lambda = 2 d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Onde N é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência. Uma técnica comum de difração utiliza uma amostra em pó ou policristalina constituída de muitas partículas finas e orientadas aleatoriamente que são expostas à radiação monocromática-x [1]. O método de difração de raios-x por pó foi concebido em 1916 por Debye e Scherrer na Alemanha e em 1917 por Hull nos Estados Unidos. É o mais geralmente útil de todos os métodos de difração e, quando devidamente utilizado, podem produzir uma grande quantidade de informações estruturais sobre o material. Basicamente, este método envolve a difração de raios-x monocromáticos de amostra em pó. Geralmente significa que o componente K característico da radiação a partir de um tubo de raios X é operado acima do potencial de excitação do material alvo [70].

O método de difração de raios X é conveniente para a determinação do tamanho médio de

crystalitos de materiais cristalinos. Paul Scherrer, foi o primeiro cientista a publicar seus resultados em um documento que incluía o que ficou conhecida como a equação de Scherrer. Atribui-se o fato de que "tamanho do cristalito" não é sinônimo de "tamanho de partícula", visto que, a difração de raio-X é sensível ao tamanho do cristalito no interior das partículas. A partir da fórmula de Scherrer o calculamos o tamanho médio do cristalito D [71].

Equação 4:
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Onde λ = comprimento de onda (nm)

β = largura do pico a meia altura (FWHM) em radianos

K = 1

θ é o ângulo de Bragg

O método de Rietveld é uma ótima ferramenta para obtenção de parâmetros de difração estrutural. Algumas de suas aplicações incluem o Refinamento das coordenadas de átomos, análise quantitativa de fases cristalinas, refinamento dos parâmetros de rede, estudos de micro deformações. A importância do método Rietveld mostrou-se mais eficaz em amostras policristalinas onde existe uma sobreposição de picos, e, portanto, é difícil assegurar a presença de fases cristalográficas diferentes [72].

2.5.1.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Os métodos espectroscópicos são a base dos fenômenos de emissão, absorção, fluorescência ou dispersão. A Espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento que baseia-se no efeito Raman, isto é, a frequência de uma pequena fração da radiação dispersa diferente da frequência da radiação monocromática incidente. Baseia-se na difusão inelástica de radiação incidente através da sua interação com moléculas de vibração. Ele investiga as vibrações moleculares [73].

Quando uma radiação atravessa um meio transparente, as espécies presentes dispersam uma fração do feixe em todas as direções. Em 1928, o físico hindu C.V. Raman descobriu que o comprimento de onda de uma pequena fração da radiação dispersa por algumas moléculas, é diferente do feixe incidente, além disso, os deslocamentos do comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pela dispersão. Na espectroscopia Raman, a amostra é iluminada com um laser de feixe monocromático, que interage com as moléculas da amostra e origina uma luz dispersa. [56].

A luz dispersa tem uma frequência diferente da luz incidente (espalhamento inelástico) é utilizada para construir um Espectro Raman. Os Espectros Raman surgem devido à colisão inelástica entre a radiação monocromática incidente e moléculas da amostra. Quando uma radiação monocromática incide na amostra, ele espalha em todas as direções após a sua interação com as moléculas. Grande parte dessa radiação espalhada têm uma frequência igual à radiação incidente e forma o espalhamento Rayleigh. Apenas uma pequena fração da radiação espalhada tem uma frequência diferente da frequência da radiação incidente e constitui espalhamento Raman. Quando a frequência da radiação incidente é maior do que a frequência da radiação espalhada, linhas Stokes aparecem no espectro Raman. Mas quando a frequência da radiação incidente é menor do que a frequência da radiação espalhada, aparecem as linhas anti-Stokes [52, 74, 75].

A forma mais intensa do espalhamento Rayleigh, ocorre quando a nuvem de elétrons relaxa sem qualquer movimento nuclear. Este é um processo elástico e não existe qualquer alteração na energia. O espalhamento Raman por outro lado é um evento mais raro, envolve apenas 1 de cada 10^6 - 10^8 fótons dispersos. Isto ocorre quando a luz e os elétrons interagem e os núcleos começam a mover-se ao mesmo tempo. Uma vez que os núcleos são mais pesados que os elétrons, existe uma mudança considerável na energia da molécula, seja mais baixa ou mais elevada, o processo inicia-se a partir de uma molécula no estado fundamental (Espalhamento Stokes) ou a partir de uma molécula em um estado vibratoriamente excitado (Espalhamento anti-Stokes) [74, 73].

A maioria das moléculas em repouso antes da interação com o laser e à temperatura ambiente são susceptíveis ao estado vibracional. Portanto, a maioria dos espalhamentos Raman será Stokes. A razão entre a intensidade do espalhamento Stokes e anti-Stokes é dependente do número de moléculas e níveis vibracionais excitados. As vibrações podem combinar-se de modo que um quantum de uma vibração e de outra vão para um novo nível. No espectro, picos devido a essas combinações são chamadas bandas de junção e harmônicos, já que aparecem apenas em determinadas circunstâncias. Os níveis rotacionais de menor energia do que os níveis vibracionais também combinam-se [74].

2.5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O máximo de amplitude obtida por um microscópio óptico convencional é aproximadamente 1000x. Para melhorar a resolução, o comprimento de onda da radiação da imagem deve diminuir. No microscópio eletrônico normalmente os elétrons são acelerados em altas energias entre 2 e 1000 KeV (comprimento de onda de 0,027-0,0009 nm) [76]. Na

microscopia eletrônica de varredura (MEV), um feixe de elétrons com energia tipicamente acima de 40 keV é focado em uma amostra, e examinados ao longo de um padrão de linhas paralelas. Vários sinais são gerados como resultado do impacto dos elétrons incidentes, que são recolhidos de modo a formar uma imagem ou analisar a superfície da amostra [77]. O sinal da imagem deriva da interação do feixe incidente com a superfície da amostra.

Uma das vantagens da técnica é a facilidade da preparação das amostras a serem analisadas. Para semicondutores, nenhuma preparação especial da amostra é necessária. A superfície a ser examinada é colocada em pastilhas condutoras de eletricidade. Se a amostra é posta sobre um isolador, em seguida, para evitar cargas na mesma (o qual distorce a imagem) um caminho de condução é requerido [76].

Para obter informação da morfologia e composição os elétrons selecionados específicos são os elétrons secundários (energia menor que 50 eV) e elétrons retroespalhados (energia maior que 50 eV) [78]. As imagens formadas de um MEV podem apresentar diferentes características, já que, a imagem é consequência da interação entre o feixe e o material. As imagens obtidas das amostras são decorrentes dos elétrons secundários, uma vez que, os mesmos utilizam baixa energia para formar imagens com alta resolução.

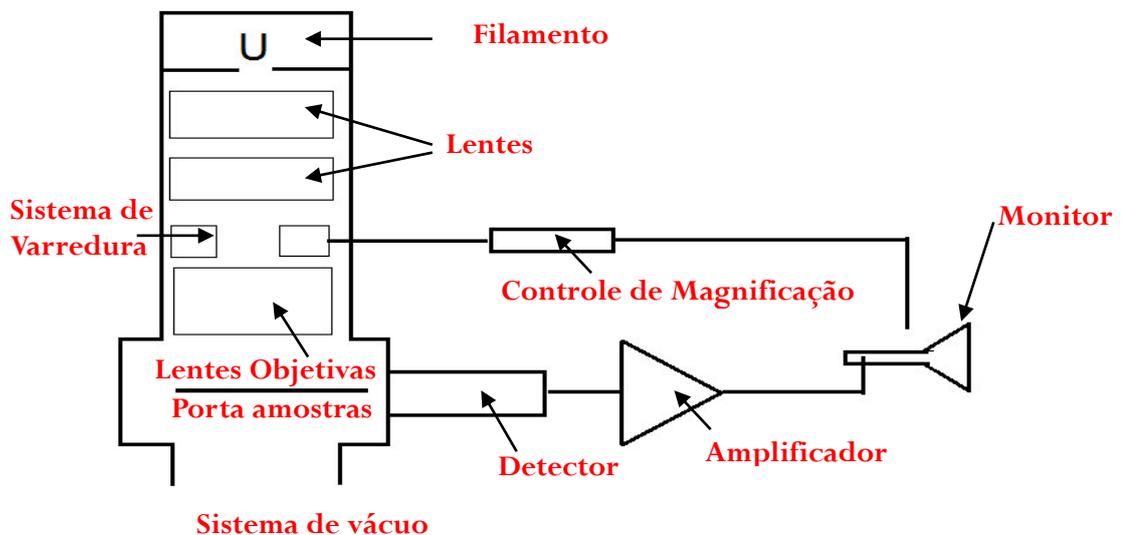


Figura 6- Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [79]

2.5.1.2 Espectroscopia de Luminescência

Luminescência é a emissão espontânea da radiação a partir de uma espécie eletronicamente excitada ou de uma espécie não vibratoriamente excitadas em equilíbrio térmico com o seu ambiente. Na luminescência também se encontra bioluminescência, quimiluminescência, quimiluminescência gerada por eletro, fluorescência, fosforescência, fotoluminescência, radioluminescência, termoluminescência, triboluminescência [80].

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica de caracterização que detecta os defeitos intrínsecos e extrínsecos de materiais, a técnica é não-destrutiva e foi realizada nas amostras que podem estar em forma de pó ou pastilhas. Nos semicondutores, a FL (fotoluminescência) vem da banda de transição ou estados excitados, como isoladores de impurezas, como metal de transição ou íons de terras raras [54]. Pizani [54] observou a fotoluminescência em perovskitas ABO_3 desordenadas.

O método utilizado na síntese do material é responsável diretamente pelas distorções que são causadas na estrutura cristalina. Essas distorções são causadas por deslocamentos atômicos, bem como, defeitos nos clusters e vacâncias nos cátions e ânions. Pergunta-se o que a presença de um elétron extra causa nas propriedades do cristal com a impureza. “Com a impureza, um elétron extra encontra-se no interior do “band gap”, os elétrons extras são transferidos para a banda de condução do material. Observa-se esse efeito em materiais com fase ferroelétrica, as duas do $BaTiO_3$ (tetragonal e ortorrômbica) e a fase ortorrômbica do $CaTiO_3$. Materiais ferroelétricos são propícios para a produção de condensadores [81].

A emissão de luminescência ocorre como resultado de uma transição eletrônica radiativa em que um elétron salta de um estado de energia mais elevado para um mais baixo e a diferença de energia é liberada como um fóton. É evidente que o elétron deve primeiro ser excitado em um estado de maior energia por alguns meios, por exemplo ultravioleta ou luz visível. Após excitação os núcleos ajustam-se às suas posições para o novo estado excitado, de modo que as distâncias interatômicas igualem as distâncias de equilíbrio pertencentes ao estado excitado. Este processo é chamado de relaxamento. Durante o relaxamento, normalmente não há emissões. O sistema pode retornar ao estado fundamental espontaneamente sob emissão de radiação a partir do nível mais baixo do estado animado. A emissão ocorre em uma energia mais baixa do que a absorção, devido ao processo de relaxação [82].

A maioria dos íons de metais trivalentes lantanídeos exibem característica linha com luminescência f-f com elevado grau de pureza de cor no UV, visível e infravermelho próximo a faixas espectrais. Contudo a luminescência f-f é longa duração, com uma vida útil de até milissegundos, o que normalmente não se apaga por oxigênio. O brilho luminescente dos lantanídeos, ou seja, o produto do rendimento quântico de luminescência e o coeficiente de

absorção molar (no comprimento de onda de excitação), pode ser aumentado por várias ordens de grandeza, através da coordenação do íon lantanídeo com ligantes cromóforos [83].

1.5.1.4. Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica utilizada para caracterizar a microestrutura de um material elétrico de forma abrangente. Com a análise apropriada de dados, os materiais podem ser caracterizados qualitativamente e quantitativamente através da demonstração da existência de diferentes regiões eletricamente ativas, medindo as suas propriedades elétricas individuais [26].

A espectroscopia de impedância é uma técnica experimental que correlaciona as propriedades elétricas de um material com sua microestrutura em larga faixa de frequência e sua história começa com a introdução da impedância na Engenharia Elétrica. Pode ser usado para investigar regiões interfaciais de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, isoladores eletrônicos mistos, e até mesmo dielétricos. Exemplos de tais materiais são eletrólitos sólidos e líquidos, sais fundidos, condutores iônicos e cristais não estequiométricos ligados ionicamente, onde a condução envolve o movimento de vacâncias e interstícios [84].

A impedância é definida como a razão da tensão complexa para a corrente num circuito de corrente alternada direta. As medidas relacionadas com a impedância, tais como, espectroscopia de impedância elétrica (EIS) são amplamente utilizadas de muitas formas para diferentes análises. Propriedades de impedância de células biológicas são normalmente utilizadas para investigar a si mesmos ou o estado saudável do corpo de células [85].

Na espectroscopia de impedância complexa, o comportamento dependente da frequência dos materiais pode ser expresso em termos de impedância complexa (Z^*): $Z^* = Z' - jZ''$, módulo elétrico complexo (M^*): $M^* = 1/\varepsilon^*(\omega) = M' + jM''$, constante dielétrica complexa (ε^*): $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, e tangente de perda ($\tan\delta$): $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ onde (Z', M', ε') e (Z'', M'', ε'') são os componentes reais e imaginários da impedância, módulo e permissividade [86].

Existem na literatura vários modelos que estudam a relaxação dielétrica de materiais.

- **O modelo de Debye**

O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto por Debye (1929), que assumiu que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar. As esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente.

Debye assumiu, também, que a concentração de esferas na solução é pequena para garantir que não haja interação entre as mesmas [87].

O modelo de Debye-Hückel (DH) de soluções de eletrólitos é baseado nas seguintes estimativas: Um íon arbitrário "i" de carga $Z_i e$ (digamos positiva), e raio R_i eficaz é escolhido como um íon central fixo. Este íon "i" induz a uma atmosfera iônica, de simetria esférica, atraindo os íons negativos e repelindo íons positivos [88]. A permissividade dielétrica do modelo de Debye pode ser obtida pela fórmula:

Equação 5:
$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Onde:

τ = tempo de relaxação

ϵ_s = permissividade dielétrica estática com $\omega \rightarrow 0$

ϵ_∞ = permissividade dielétrica para alta frequência com $\omega \rightarrow \infty$

• Equação de Cole-Cole

A teoria clássica do efeito para líquidos polares é devido à Debye. Nesta teoria, a diferença entre os valores de ϵ_0 e ϵ_∞ é atribuído a polarização do dipolo. A orientação de moléculas polares de um campo de corrente alternada é oposta pelos efeitos de agitação térmica e interações moleculares [89]. A equação Cole-Cole é um modelo simples e popular para caracterizar as propriedades eletroquímicas de uma vasta gama de materiais, incluindo tecidos e materiais biológicos [90].

A equação é uma modificação da equação de Debye e escreve a permissividade dielétrica como:

Equação 6:
$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$$

Que pode ser escrita como:

Equação 7:
$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{[(1 + j\omega\tau_0)^2]}$$

Equação 8:
$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau_0}{[(1 + j\omega\tau_0)^2]}$$

Onde:

$\omega = 2\pi \rightarrow$ frequência

$\tau_0 \rightarrow$ tempo de relaxamento

ϵ' = permissividade real

ϵ'' = permissividade imaginária.

- **Equação de Cole-Davidson**

É outra modificação da equação de Debye.

Equação 9:
$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{[(1 + j\omega\tau_0)^\beta]}$$

A parte real da permissividade é dada por:

Equação 10:
$$\varepsilon' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi^\beta \cos \beta\varphi$$

A parte imaginária:

Equação 11:
$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi^\beta \sin \beta\varphi$$

ε' = permissividade real

ε'' = permissividade imaginária

ε_∞ = permissividade dielétrica para alta frequência

ε_s = permissividade dielétrica estática

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar a perovskita CaTiO_3 (titanato de cálcio) pura e substituída por íons Er^{3+} e Yb^{3+} no sítio A da célula unitária.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o titanato de cálcio pela reação do estado sólido;
- Sintetizar e dopar o sistema cerâmico com óxidos de terras raras Er^{3+} e Yb^{3+} pela reação do estado sólido;
- Caracterizar o sistema cerâmico por Difração de raios-X;
- Identificar as fases cristalinas formadas a partir da síntese por DRX, a morfologia e a composição do material;
- Refinar, pelo Método de Rietveld (MR) as estruturas das fases cristalinas obtidas;
- Estudar o efeito da adição de Er^{3+} e Yb^{3+} na estrutura cristalina do CaTiO_3 ;
- Caracterizar o sistema cerâmico por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Caracterizar o sistema cerâmico por Espectroscopia Raman;
- Estudar o comportamento fotoluminescente dos sistemas cerâmicos.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes Utilizados

Reagente	Fórmula Molecular	Procedência e Pureza
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	Sigma Aldrich 96%
Dióxido de Titânio	TiO ₂	Sigma Aldrich 98%
Óxido de Érbio	Er ₂ O ₃	Sigma Aldrich 99,5%
Óxido de Itérbio	Yb ₂ O ₃	Sigma Aldrich 99,5%

Tabela 1- Reagentes utilizados no estudo

4.2. Procedimentos Experimentais

4.2.1. Síntese do CaTiO₃ (CTO) por reação no estado sólido

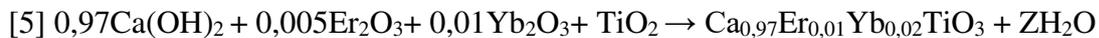
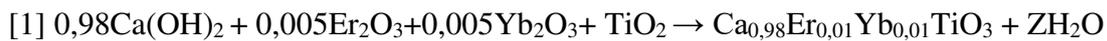


Figura 7-Fluxograma de Síntese do CaTiO₃ e CaTiO₃ Substituído

As reações químicas entre os materiais sólidos de partida, geralmente sob a forma de pós, são comuns para a produção de óxidos complexos, tais como titanatos, ferritas e silicatos [91]. Seguindo o tradicional método de síntese no estado sólido, a síntese e dopagem da perovskita CTO, foi feita a partir dos materiais de partida, Ca(OH)₂, TiO₂, Er₂O₃ e Yb₂O₃ pesados estequiometricamente em balança analítica Shimadzu modelo AUY 220 e moídos em moinho de bolas de alta energia Fritsch, modelo Pulverisette 6, por 30 minutos a 250 rpm. O objetivo é

que ocorra apenas a homogeneização dos materiais de partida e adquira estrutura cristalina. Não foram encontrados trabalhos que utilizam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na síntese do CaTiO_3 .

Após esse processo, procede-se a calcinação em um forno tipo mufla, modelo F1800 para tratamento térmico a 1100 °C por 6 h com rampa de 1 h a 400 °C e taxa de aquecimento de 5°C/min, fez-se o mesmo método que Zhao, com algumas modificações no tempo de moagem e temperatura de calcinação e sinterização [92]. Fixou-se a concentração do terra rara Er_2O_3 em 1% em mol e variou-se o Yb_2O_3 nas concentrações de 1,00%; 1,25%; 1,50%; 1,75% e 2,00%, segundo as reações abaixo, onde Z refere-se ao valor da quantidade de água adquirida pelas reações abaixo:



A pesquisa de materiais dopados com Er^{3+} é de grande interesse desde 1965, devido à forte luminescência na região do visível, a presença do íon Yb^{3+} como sensibilizador constitui os materiais codopados, com a possibilidade de novas interações íon-íon, o que resulta em um eficiente processo “up conversion” [93].

Para realizar o processo de sinterização, procedeu-se primeiramente a preparação das pastilhas, onde o pó obtido após a etapa de calcinação, foi desagregado em um almofariz de Ágata. Logo após, as amostras foram compactadas em uma prensa uniaxial com pressão de 2 toneladas por 2 minutos, colocando-se as pastilhas em uma placa cerâmica e levando-as ao forno para sinterização a uma temperatura de 1100 °C por 4h e rampa de 400°C/1 h com taxa de 5°C/min. O pó do CTO foi caracterizado por Difração de raios-X e Espectroscopia Raman e as pastilhas sinterizadas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Luminescência.

4.2.2. Caracterização dos sistemas cerâmicos (CTO e CTO com Er e Yb)

4.2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difratometria de raios-X das amostras de CTO foram realizadas no Laboratório de Raios-X, na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis do CCSST-UFMA. Utilizou-se para análise um aparelho Rigaku Miniflex II,

modelo 4053-A3 que aplica uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ (comprimento de onda = 1,5418 Å) no intervalo de 2θ de 10° a 100° , ao passo de 2° por minuto, tensão de 30 KV e corrente de 15 mA.

4.2.2.2 Espectroscopia Raman

Para as medidas de Espectroscopia Raman utilizou-se um espectrofotômetro Princeton Instruments, modelo TriVista 557 com laser de He-Ne com comprimento de onda 632,8 nm resolução de 2 cm^{-1} e varredura de 181 a 1353 cm^{-1} . As caracterizações do CTO e do CTO substituído foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Raman na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais e Biocombustíveis do CCSST-UFMA.

4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O equipamento utilizado foi um Microscópio de varredura FEG Quanta 450 ambiental da Central Analítica do Departamento de Física da UFC. As amostras analisadas neste trabalho foram cortadas e depositadas em um porta-amostra para, em seguida serem cobertas com ouro para que ocorra metalização das amostras evitando o acúmulo de carga nas mesmas.

4.2.2.4 Espectroscopia de Luminescência

Esta técnica foi feita com o objetivo de analisar a propriedade luminescente dos sistemas cerâmicos estudados neste trabalho. Os espectros das amostras foram obtidos por meio de um espectrofotômetro OCEAN OPTICS USB 2000, com comprimento de onda de 200 a 1200 nm. As medidas foram feitas no Laboratório de Telecomunicações e Ciência e Engenharia de Materiais (LOCEM) na Universidade Federal do Ceará.

4.2.2.5 Espectroscopia de Impedância

Esta técnica foi feita com o objetivo de analisar as propriedades elétricas dos sistemas cerâmicos estudados neste trabalho. Os espectros foram obtidos em um Analisador de Impedância SOLARTRON 1260A na região de 10MHz até 32MHz na Universidade Federal do Ceará.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Difração de raios-x e Refinamento Rietveld

A formação do CaTiO_3 foi confirmada por Difração de raios-X, feita para avaliar a ordem estrutural de longo alcance no material, o qual pode ser observada na figura 8. A natureza policristalina foi confirmada pelo refinamento Rietveld e os picos exibidos de acordo com a ficha JCPDS n° 76-2400 indicando que o CTO possui grupo espacial $Pbnm62$ com uma estrutura ortorrômbica. Assim, observou-se que o pó obtido do material apresentou fase da perovskita e TiO_2 (Rutilo) no CTO, os picos finos e intensos em $25,26^\circ$; $37,70^\circ$; $53,76^\circ$ e um pico menor e largo em 98° . Os planos cristalográficos em (111), (004), (204) estão presentes nos picos de maior intensidade e os planos (110), (316), se encontram nos picos menores de 23° e $98,1^\circ$.

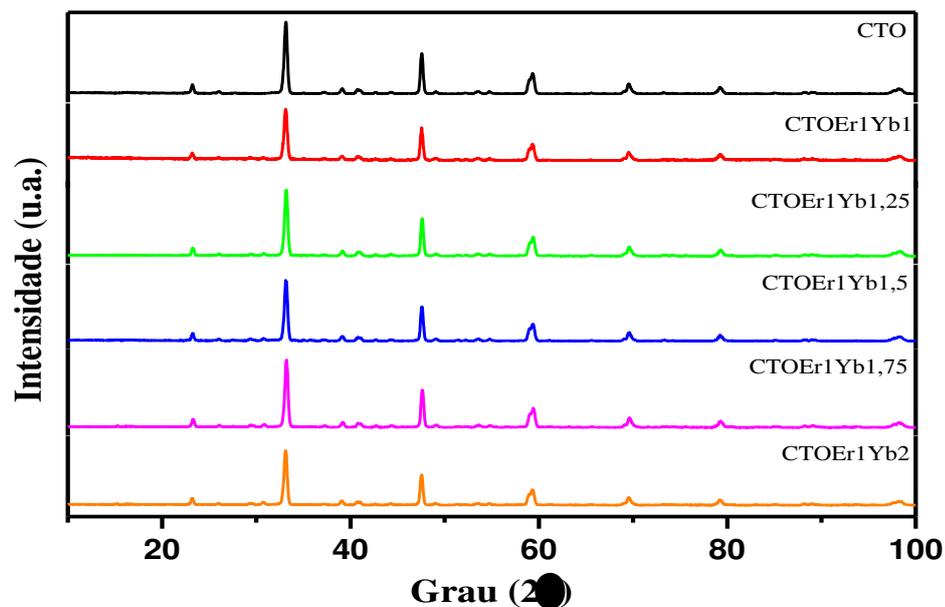


Figura 8 - Difratogramas de Raios-X do CTO e CTO substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

A partir dos picos de difração do material dopado com terras raras (Figura 7), observa-se uma pequena diminuição no tamanho dos picos do CTO com 1% de Er^{3+} e Yb^{3+} até chegar a saturação da amostra com 2,00% de Yb^{3+} , sendo que não houve grandes mudanças no DRX das em 1,00%; 1,25%; 1,50% e 1,75%, respectivamente. A substituição de íons Ca^{2+} no sítio A por terras raras trivalentes ocasiona a formação de vacâncias, o que afeta as propriedades do material. Considerando-se os valores de raio iônico do Er^{3+} (0,103 nm) e Ca^{2+} (0,114 nm), a incorporação de Er^{3+} deve causar uma ligeira contração no volume da célula [94]. Pinatti observou que é possível a substituição nos locais A e B da perovskita. Contudo, o sítio A mostrou-se favorável por causa da densidade eletrônica dos íons envolvidos. A substituição no sítio do Ca^{2+} das amostras de CaTiO_3 por Sm^{3+} não provocou mudanças no material analisado [95].

Os picos permaneceram bem definidos em baixas concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} , todavia, foram ficando mais largos em 59° e $69,6^\circ$ por causa do raio iônico do Itérbio em 0,175 nm, apesar disso, não se observou mudança na estrutura ortorrômbica com a saturação do Yb^{3+} em 2,00%. Nota-se uma pequena mudança nos planos cristalográficos (111) que diminui à medida que se adiciona terras raras, mas, volta a aumentar a intensidade ao ocorrer a saturação. O titanato de cálcio não apresentou mudança de fase com a inserção dos dopantes, mas observou-se a presença de CaYb_2O_4 nas soluções sólidas com $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,00}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$; além da presença de $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nas amostras de $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,50}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,75}$ e $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{2,00}$. Também observou-se a presença de 1% de Rutilo nas amostras de $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{2,00}$ e 2% no $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,75}$. “A estrutura ideal é raramente alcançada em condições de temperatura e pressão ambientes, devido às diferenças entre os raios iônicos A, B e O. O fator de tolerância de Goldschmidt baseado no empacotamento geométrico das esferas foi introduzido para descrever a distorção da estrutura perovskita com configuração ideal” [96].

Calculou-se o fator de tolerância de todas as amostras da perovskita CaTiO_3 , a partir dos parâmetros do Refinamento Rietveld. O valor obtido de $t=0,85$; $t=0,87$; $t=0,85$; $t=0,86$; $t=0,87$; $t=0,86$, foram respectivamente para: CTO ; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,00}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,50}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,75}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{2,00}$. As perovskitas apresentam-se estáveis entre $0,8 < t < 1$, apesar de não ser uma condição suficiente para a estabilidade, porque os cátions devem ser estáveis na coordenação dodecaédrica ou octaédrica. Na perovskita ideal o fator de tolerância é 1. Quando esse valor é menor, o ângulo na ligação B-O-B diminui ocasionando mudança no grupo espacial, por exemplo, $\text{Pm}3\text{m}$ para Pbmn , se esse valor for menor que 0,7 outras estruturas podem ocorrer [97]. Para atingir um alto fator de tolerância, é necessário um grande sítio A ou pequeno cátion no sítio B [98]. As amostras com 1,00% e 1,75% de Itérbio apresentaram maior raio no sítio A, mesmo assim, observa-se uma concordância nos valores do fator de tolerância.

A figura 9 apresenta o gráfico do Refinamento Rietveld para os sistemas cerâmicos obtidos neste trabalho. A formação da fase ortorrômbica da perovskita CaTiO_3 aparece com o aquecimento a 873K por 6h, obteve-se confirmação pelo DRX e Refinamento Rietveld. Picos bem definidos e cristalizados aparecem a 1573k durante 4h [26]. Observa-se pela Tabela 2 um aumento no parâmetro a e diminuição nos parâmetros b e c e tamanho médio do cristalito (MTC). A variação que ocorre nos parâmetros do material é originada na amostra $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$ e mantêm-se com os mesmos valores até a amostra $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_2$, O que nos leva a conclusão que a alteração acontece com o aumento na quantidade de Itérbio e raio atômico do Ca^{2+} .

O empacotamento é calculado com base no tipo de estrutura e ocupação de cátions e ânions da célula unitária. Avaliou-se o fator de empacotamento dos íons Ca^{2+} , Ti^{4+} e do ânion O^{2-} . O Ca^{2+} possui uma estrutura CFC (cúbica de face centrada) com 4 átomos inteiros por célula unitária. O fator de empacotamento de 0,78 ficou próximo ao valor de 0,74. O empacotamento no Ti^{4+} Hexagonal Compacto é o mesmo da CFC 0,74. Na amostra de CTO esse valor ficou em 0,87, pode ter sido causa das distorções no octaedro TiO_6 . O ânion O^{2-} com estrutura cúbica simples ficou em 0,52 dentro do valor esperado [1].

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	S	R_{wp} (%)	R_p (%)	Volume(Å)	MTC (nm)
CTO	5,378	5,441	7,64	1,34	16,71	12,46	223,5	30,75
CTOEr1Yb1	5,378	5,441	7,64	1,37	18,26	13,35	223,9	28,87
CTOEr1Yb1,25	5,380	5,438	7,636	1,28	16,74	12,12	223,4	30,17
CTOEr1Yb1,5	5,380	5,438	7,637	1,52	15,5	10,19	223,5	30,26
CTOEr1Yb1,75	5,380	5,438	7,637	1,57	15,38	9,82	223,5	30,26
CTOEr1Yb2	5,380	5,438	7,636	1,39	17,75	12,73	223,5	30,16

Tabela 2- Parâmetros de Rede do CaTiO_3 com Er_2O_3 e Yb_2O_3 em diferentes razões

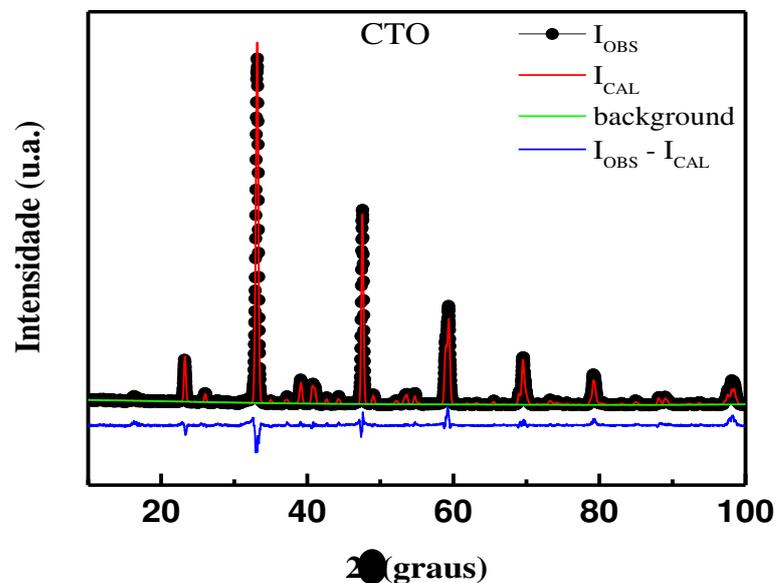


Figura 9- Refinamento Rietveld do CTO

5.2. Espectroscopia Raman

5.2.1. Análise de teoria de grupos

Realizou-se a Espectroscopia Raman para o CTO obtido pela Reação do Estado Sólido, por moagem e calcinação para complementar o estudo da estrutura do material. “A perovskita CaTiO_3 ortorrômbica $Pbnm$ (D_{2h}^{16} ou 62) possui quatro fórmulas por célula unitária. O número e tipo de modos previstos para cada estrutura, pode ser dado pelo fator de grupos, há um total de 24 modos Raman para o CaTiO_3 com a estrutura citada. A Tabela 3 exhibe os modos vibracionais para o CaTiO_3 ortorrômbico obtidos na literatura” [99].

As vibrações dos cristais de titanato são muitas vezes bastante anarmonicas, e sua banda Raman de primeira ordem pode ser bastante ampla. Ao mesmo tempo, a banda Raman de segunda ordem destes cristais pode ser bastante forte, e pode ser difícil distinguir bandas de primeira e segunda ordem [99].

Modos	Representação
Acústicos	$B_{1u}^z + B_{2u}^y + B_{3u}^x$
IV	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
Raman	$A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}$
Silenciosos	A_u

Tabela 3- Representação dos modos vibracionais do CaTiO_3

5.2.2. Raman à temperatura ambiente

A contribuição Raman é iniciada a partir da perda de simetria de translação, devido à desordem nos sítios B e conduz ao alargamento de bandas de alguns espectros enquanto que o estreitamento sugere um maior grau de ordenação no sítio B [100].

Assim, na figura 10 observa-se os modos ativos Raman. Em 254 cm^{-1} associado aos modos de ligação O-Ti-O, 306 cm^{-1} a flexão O-Ti-O, 484 cm^{-1} corresponde ao modo torsional TiO_6 e 636 cm^{-1} ao estiramento simétrico Ti-O, nas amostras de CTO e CTO substituído. As bandas em 254 cm^{-1} alargam-se com o aumento da concentração de Yb^{3+} a partir de 1,25%; configuram o modo B_{1g} enquanto as bandas 306 cm^{-1} , 484 cm^{-1} e 636 cm^{-1} adequam-se aos sete modos A_g esperados, os outros quatro modos observam-se entre 150 e 284 cm^{-1} .

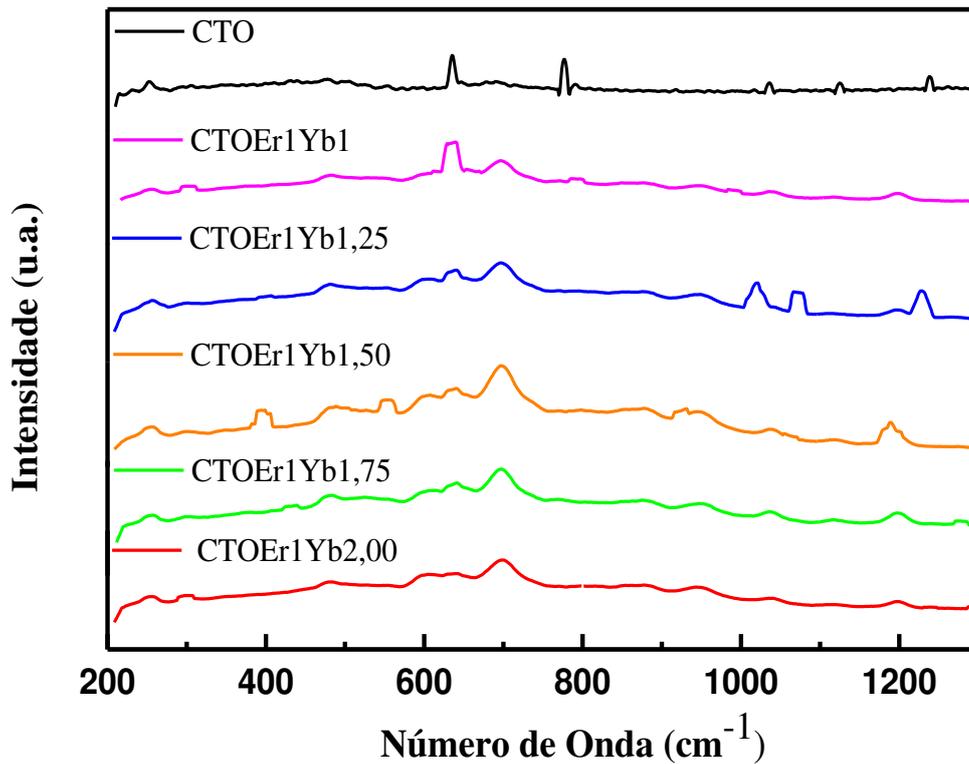


Figura 10 - Espectro Raman do CTO e CTO com Er_2O_3 e Yb_2O_3

A 554 cm^{-1} um pico de baixa intensidade referente ao modo B_{1g} aparecem na amostra de CTO e CTOEr1Yb1,50. Nos sistemas de CTOEr1Yb1,25; CTOEr1Yb1,50; CTOEr1Yb1,75 e CTOEr1Yb2,00 picos em 604 cm^{-1} , 638 cm^{-1} e 698 cm^{-1} surgem picos que indicam também o modo B_{1g} . Entretanto o pico em 604 não aparece no CTOEr1Yb1,00; enquanto o 698 cm^{-1} não pode ser visualizado no CTO e aumenta o tamanho com 1,50% de Itérbio.

Não foram observados todos os modos ativos, como por exemplo, B_{2g} e B_{3g} , o qual pode encontrar-se acima de 700 cm^{-1} , entretanto, mais trabalhos serão necessários para atribuir essas bandas para o CaTiO_3 que apresenta uma pequena dificuldade por causa da forte dispersão de segunda ordem e baixa polarização.

A banda em 636 cm^{-1} pequena e curta, diminui com o aumento da concentração do Itérbio. Essa diminuição também pode relacionar-se com o modo A_g e é descrito como um octaedro TiO_6 distorcido por alongamento Ti-O. Vê-se ao observar o gráfico abaixo que a banda diminui até haver um pequeno alargamento e desaparecer em 2%, provavelmente devido a saturação causada pela concentração de terra rara.

Sucedem-se pequenas alterações na posição de algumas bandas aproximadamente em 460 cm^{-1} que são características dos compostos com Cálcio [81]. Nota-se que com o aumento da

concentração de Itérbio, houve alargamento de alguns picos, principalmente acima de 1,25%, até desaparecimento em 2,00%. As bandas e os picos acima de 700 cm^{-1} não puderam ser identificados. Vê-se que a estrutura ortorrômbica do material sintetizado é confirmada pelo difratograma de raio-X e modos vibracionais Raman característicos da estrutura. A maneira como o material é preparado também interfere no deslocamento das bandas. Bandas largas que aparecem no CaTiO_3 em 600 cm^{-1} e entre 650 e 850 cm^{-1} segundo McMillan, referem-se a bandas de segunda ordem (B_{2g} ou B_{3g}) [99].

Espera-se $177(3n - 3)$ modos vibracionais para a perovskita CaTiO_3 , entretanto, muitos não podem ser identificados por causa da sua baixa polarização. O CTO com a estrutura citada no início, possui 24 modos ativos que são representados por $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$, mas, apenas nove são observados na faixa de 177 a 808 cm^{-1} de acordo com a literatura [10].

Modos (cm^{-1})	Classificação	Atribuições da Banda
254 cm^{-1}	O-Ti-O	Modos de flexão
306 cm^{-1}	O-Ti-O	Modos de flexão
484 cm^{-1}	TiO_6	Modo Torsional
604, 636 cm^{-1}	Ti-O ₃	Modo Torsional
698 cm^{-1}	Ti-O	Estiramento Simétrico

Tabela 4-Frequência e atribuições de simetria do CTO e CTO:Er/Yb [78,84]

Modos Vibracionais	Deslocamento Raman (cm^{-1})		Movimentos Atômicos
	Literatura	Material Obtido	
A_g	337, 495, 639 cm^{-1}	306, 484, 636 cm^{-1}	O-Ti-O, TiO_6 , Ti-O ₃
B_{1g}	247	254	O-Ti-O
B_{2g}	600, 650-850 cm^{-1}	604, 698 cm^{-1}	Ti-O ₃ , Ti-O
B_{3g}			

Tabela 5-Modos vibracionais do CaTiO_3 de acordo com a literatura [78,84,99]

5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV é um instrumento versátil muito utilizado para análise micro estrutural de sólidos. As figuras abaixo exibem a morfologia do CTO puro e $\text{CTOEr}_x\text{Yb}_y$, bem como, as mudanças causadas pela moagem dos reagentes de partida no material obtido pelo tradicional método de

reação no estado sólido, dopado com Er^{3+} 1% e Yb^{3+} com concentrações variadas de 1%; 1,25%; 1,5%; 1,75% e 2%. A imagem é formada no MEV, a partir da coleta de energia secundária de baixo consumo e elétrons retroespalhados de energia elevada, que são emitidos da superfície da amostra sob o feixe de irradiação eletrônica de varredura [101].

Nas figuras 12 a 16 vê-se que a dopagem com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} nas diferentes composições, apresentou conformidade na morfologia e uniformidade dos grãos com partículas micrométricas. Os grãos apresentaram formas esféricas, a proximidade sugere a formação de pescoços, mas, nota-se poros em todas as amostras. Contudo no CTO o número de poros é menor. O aumento na dopagem torna os grãos mais esféricos e causa uma variação no tamanho dos mesmos. A temperatura também causa efeito na morfologia da cerâmica, a 1000 °C, o tamanho das partículas aumenta, a temperatura promove o crescimento das partículas de CaTiO_3 e leva a sinterização excessiva e agregação [36].

Na Figura 11 observam-se as características morfológicas obtidas a partir das micrografias para as amostras de CTO com fator de ampliação igual 30.000X, preparadas por reação no estado sólido. Nas figuras 13 a 17 analisou-se a influência do dopante e codopante Er^{3+} e Yb^{3+} na microestrutura da cerâmica. Observou-se a formação de grãos pequenos e redondos com poros, que podem ser causados por distorções na rede cristalina, a inserção de terras raras ocasiona algumas mudanças na morfologia, porém, essas mudanças diminuem com a concentração de Yb^{3+} 1,75% e 2%.

O MEV foi realizado com o intuito de caracterizar a morfologia e acompanhar a evolução microestrutural a partir da substituição do Ca^{2+} . Observa-se nas figuras do CTO com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} a formação de dois tipos de morfologia: cúbica e esférica. A inserção dos terras raras ocasionaram mudanças morfológicas na amostra de CTO, mas, nota-se uma semelhança mesmo com o aumento da concentração de Itérbio. O tamanho médio do grão calculado para as amostras segundo o método dos interceptos da ASTM apresentou uma similaridade de 6,7 μm para todas as amostras.

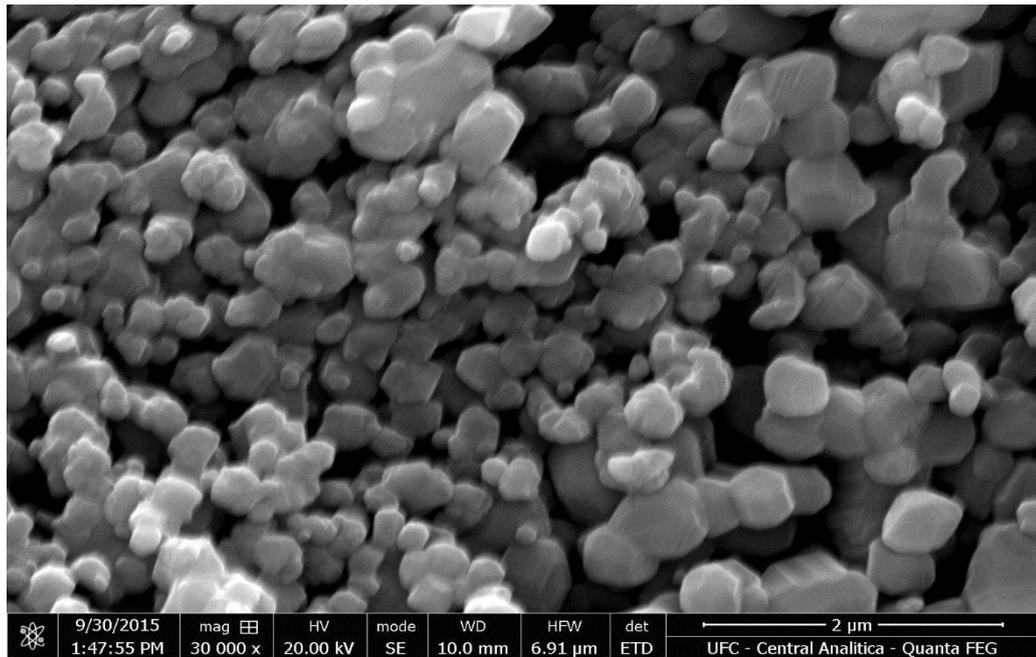


Figura 111-Micrografia do MEV para a amostra de CTO

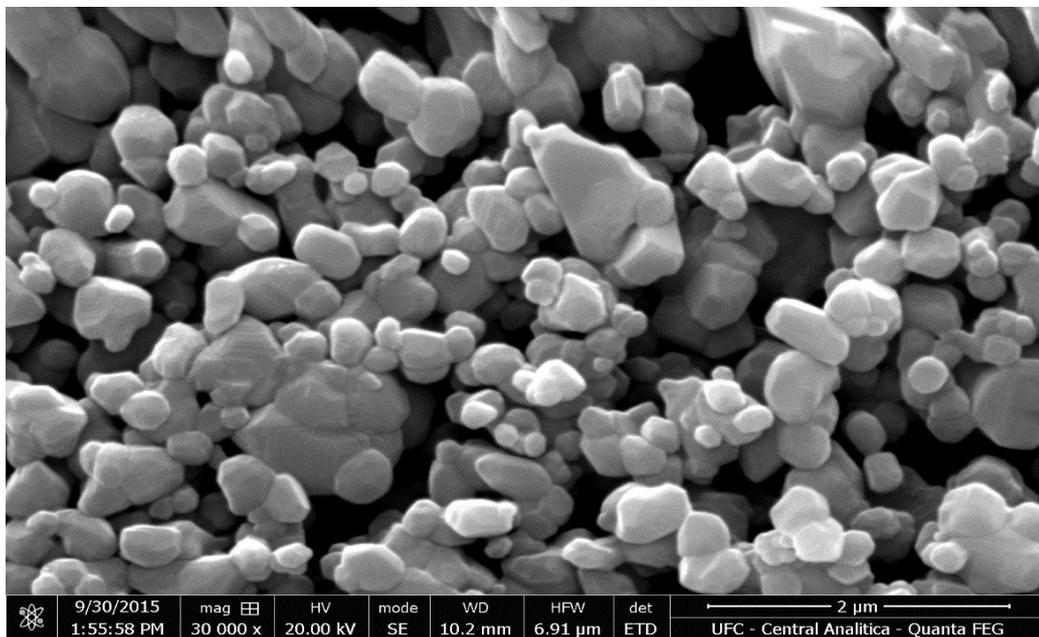


Figura 122-Micrografia do MEV para a amostra de CTO:Er/Yb 1%

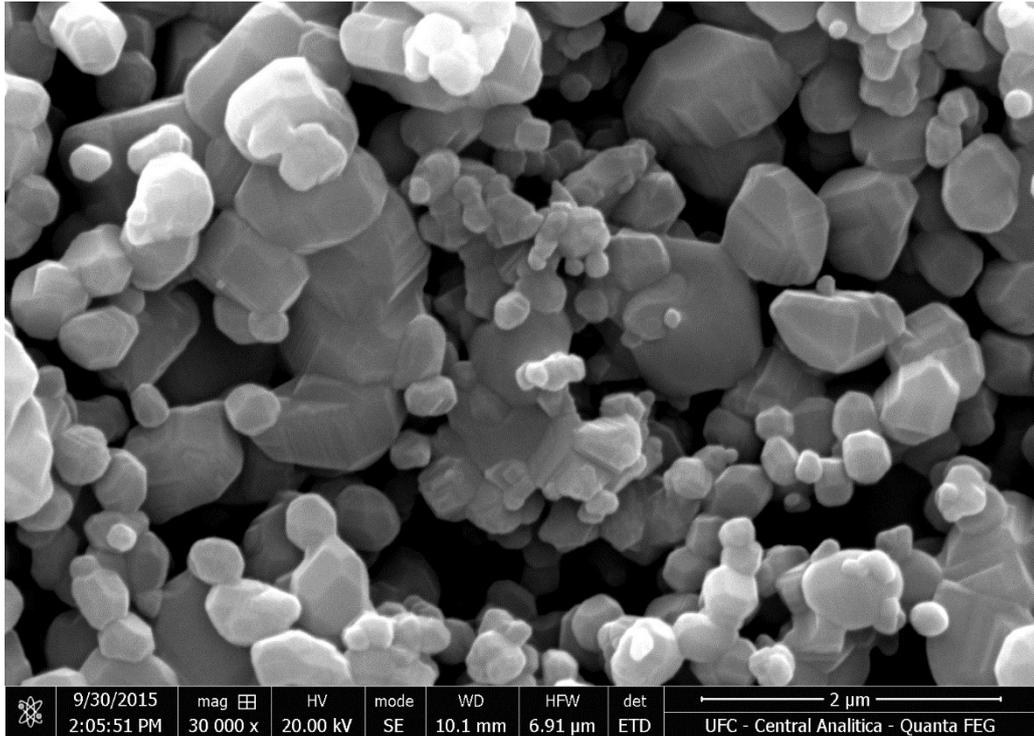


Figura 133-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 1,25%

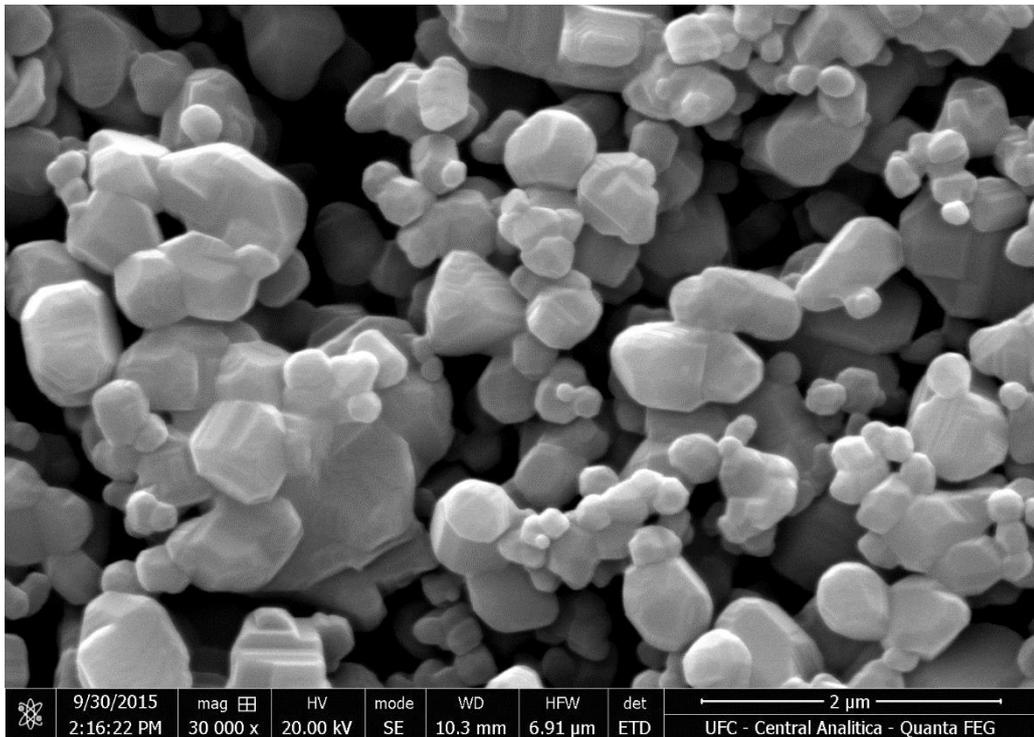


Figura 144-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 1,5%

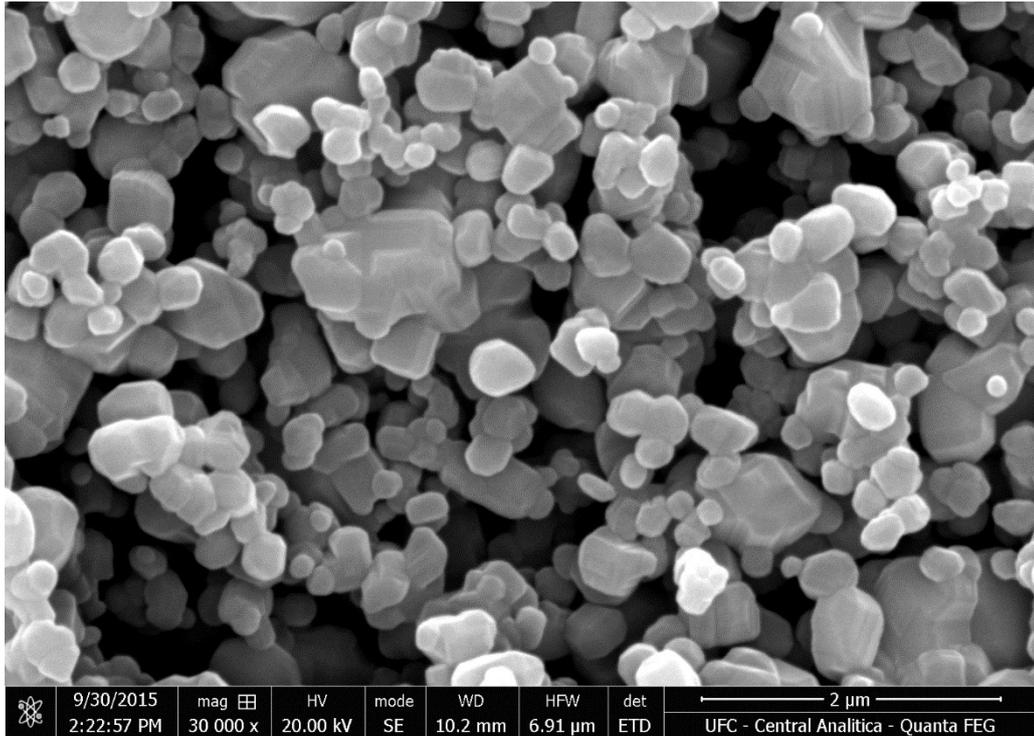


Figura 155-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 1,75%

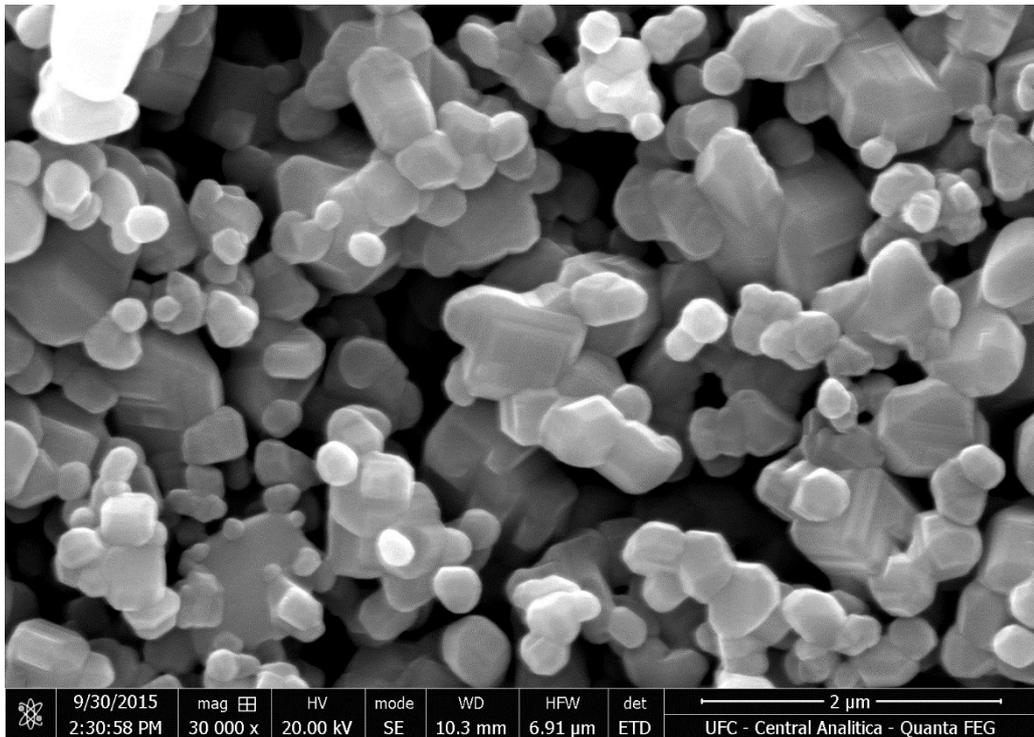


Figura 166-Micrografia do MEV para a amostra de CTO: Er/Yb 2%

5.4. Luminescência

O desenvolvimento de novos fósforos luminescentes persistentes para aplicações em iluminação do estado sólido é uma importante área de pesquisa devido às suas aplicações

comerciais em iluminação de segurança e sinalização de emergência. Estes novos materiais devem ter energia eficiente para conversão da luz, sendo ambientalmente agradável e economicamente sustentável. Com base nestes requisitos fósforos de óxidos são bons candidatos para a aplicação em dispositivos [102].

Por isso, realizou-se o estudo para o CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído. A Figura 17 exibe os espectros de FL do $\text{CTO: Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em concentrações variadas a temperatura ambiente, com comprimento de onda de 200 a 1200 nm, com o intuito de investigar as propriedades luminescentes para uma futura aplicação do material.

As linhas de emissão apresentaram comportamento característico para o Er^{3+} . A principal característica luminescente do Er^{3+} diz respeito ao estado excitado $^4\text{S}_{3/2}$. É responsável pela emissão verde 550-560 nm correspondente a transição $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{5/2}$, o gráfico não exibiu a emissão no IV (infravermelho) a 850 nm correspondente a transição $^4\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$ e o estado $^4\text{I}_{11/2}$, que é de nível superior a transição $^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ a 980 nm [82].

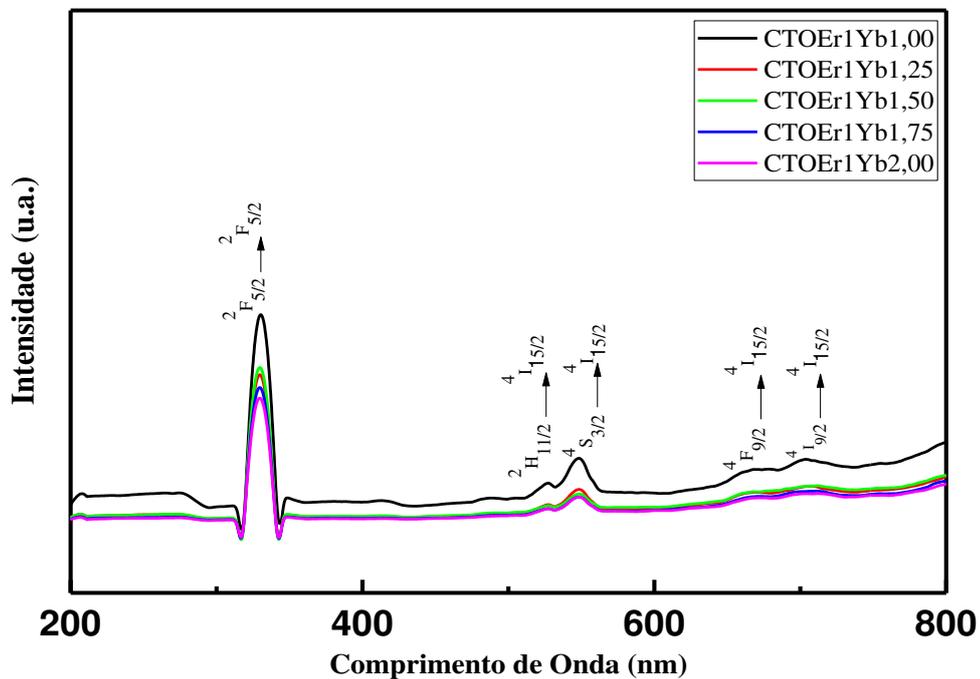


Figura 177-Espectros de luminescência do CTO substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

Percebe-se pela figura 22 que o CTO: Er/Yb 1\% apresenta picos de maior intensidade, em 332, 523, 545 nm e dois pequenos em 672 e 703 nm. Nota-se que o aumento da concentração de Itérbio, desloca os picos até que os menores desapareçam e não se percebe diferença entre os mesmos, provavelmente causado pela saturação. As amostras apresentaram picos correspondentes às transições f-f. “A transferência de energia eficiente entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} só é possível com ordem estrutural, a desordem não favorece o processo de transferência” [12].

Os espectros de luminescência a 330 nm para as amostras dopadas e codopadas exibem picos intensos referentes à transição f-f dos íons Yb^{3+} no UV. O ultravioleta produz comprimentos de onda inferiores a 400 nm, por ter baixo comprimento de onda, os fótons da luz ultravioleta, são mais energéticos que o da luz visível. O gráfico do CTO apresentou bandas típicas da luz verde em 525 e 547 nm que correspondem as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ atribuídas ao érbio que ocorrem por decaimento radioativo. O processo de emissão no verde entre ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ é de interesse no desenvolvimento de displays e dispositivos lasers para armazenamento de dados [103].

As duas bandas menores em 665 e 709 nm são atribuídas a emissão no vermelho e corresponde a transição ${}^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, nesse espectro as bandas são mais alargadas. “A emissão da banda vermelha aumenta com a concentração do íon Er^{3+} ” [104]. Estes resultados condizem com o fato de que a criação das emissões anti-Stokes requer mais do que dois fótons. A geração destas transições é possível devido a um processo de transferência eficiente de energia envolvendo íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [81]. Pode ocorrer também emissão no vermelho entre os estados ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, o qual surge a partir de um relaxamento não radioativo [50].

Observa-se na Figura acima uma pequena diminuição no pico referente ao Yb^{3+} com o aumento da concentração de Yb_2O_3 a partir de 1,25% causado por uma saturação energética. Íons Yb^{3+} absorvem e emitem uma curta faixa espectral do infravermelho quando excitados por radiação da região do infravermelho próximo. No entanto, alguns materiais contendo Yb^{3+} podem exibir luminescência visível no dobro de energia dos níveis ${}^2\text{F}_{5/2}$ [105]. Os picos mais afetados são em 672 e 703 nm, atribuídos ao vermelho, pode-se ver que a emissão diminui com o aumento da concentração de Yb^{3+} .

5.5. Espectroscopia de Impedância

O gráfico de Nyquist da impedância real e imaginária do CTO e CTO substituído em concentrações que variam de 1% a 2% em mol, são apresentados nas figuras a seguir. Vê-se que os semicírculos da fig. 18 aumentam com a impedância real (Z'). A inserção de terras raras na substituição do íon Ca^{2+} da matriz desloca os gráficos até a concentração em 1% de itérbio, a 1,5% vemos uma diminuição na frequência, novamente a um aumento em 1,75% e com 2% não observamos mudança nos semicírculos, provavelmente causado por uma saturação. Na fig.19, temos a parte real da impedância em função da frequência para o CTO obtido por meio da reação do estado sólido. Observa-se que há um deslocamento na inversão da frequência que

no CTO puro era de 10^4 Hz e passa a frequências menores com o aumento da concentração do íon Yb^{3+} e diminuição de Z' com o aumento da frequência para todas as concentrações da dopagem. “A formação de semicírculos completos ou parciais depende da força de relaxamento e faixa de frequência experimental” [86].

As figuras 20, 21 e 22 mostram o complexo do módulo elétrico, a variação do módulo real e imaginário com a frequência, que tem como função analisar a resposta elétrica dos materiais. Vê-se a formação dos círculos a partir de 2 MHz, aumento do M' com Yb 1% e diminuição com Yb^{3+} a 2%. Vê-se claramente uma separação entre o CTO e o $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$, mas, observa-se que uma junção no $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,75}$ e $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,5}$ a 17 MHz e $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_1$ e $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_2$ na origem. A parte real do módulo aumenta com a frequência nos sistemas cerâmicos. Picos de baixa frequência sugerem que íons podem se mover a longas distâncias e picos de alta frequência suportam o confinamento de íons [86]. O aumento da frequência provoca um deslocamento nas amostras dopadas a partir de $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$.

A figura 23 exhibe a permissividade dielétrica (ϵ') real em função da frequência para os sistemas cerâmicos. A permissividade da cerâmica diminui com o aumento da frequência a diminuição no ϵ' é devido as cargas [86]. O valor de ϵ' diminui até 10^4 MHz quando fica constante. A figura 24 exhibe a parte imaginária da permissividade (ϵ''), o valor da permissividade dielétrica imaginária diminui com o aumento da frequência, até chegar em 10^1 MHz. A altas frequências o valor de ϵ'' é menor, a dependência de ϵ'' com a frequência está associado a perda de dielétrico.

A fig. 25 exhibe a perda dielétrica para o CTO e $\text{CTOEr}_x\text{Yb}_y$ medido em função da frequência. Os picos da perda dielétrica são alongados com o aumento da concentração de Yb^{3+} e deslocam-se para frequências mais baixas. Com exceção do $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$ onde há um aumento na altura do pico. Há uma forte dependência dos picos com a frequência e a dopagem, o valor da $\text{tg } \delta$ diminui tanto com o aumento da frequência como a dopagem com o íon Yb^{3+} , também há uma grande influência do grão e contorno de grão.

Há um aumento da condutividade com a frequência a partir de 10^1 Hz com curvas semelhantes para as amostras da cerâmica, onde os gráficos mostram-se lineares até aproximadamente 10^5 Hz. Na figura 26 pode-se dizer que a dopagem também interfere na diminuição do σ' , visto no $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,0}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,50}$; $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,75}$ e um pequeno aumento no $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{1,25}$ e $\text{CTOEr}_1\text{Yb}_{2,00}$. Outras características da amostra interferem na condutividade total: “composição química, pureza, distribuição e volume dos poros e defeitos” [71].

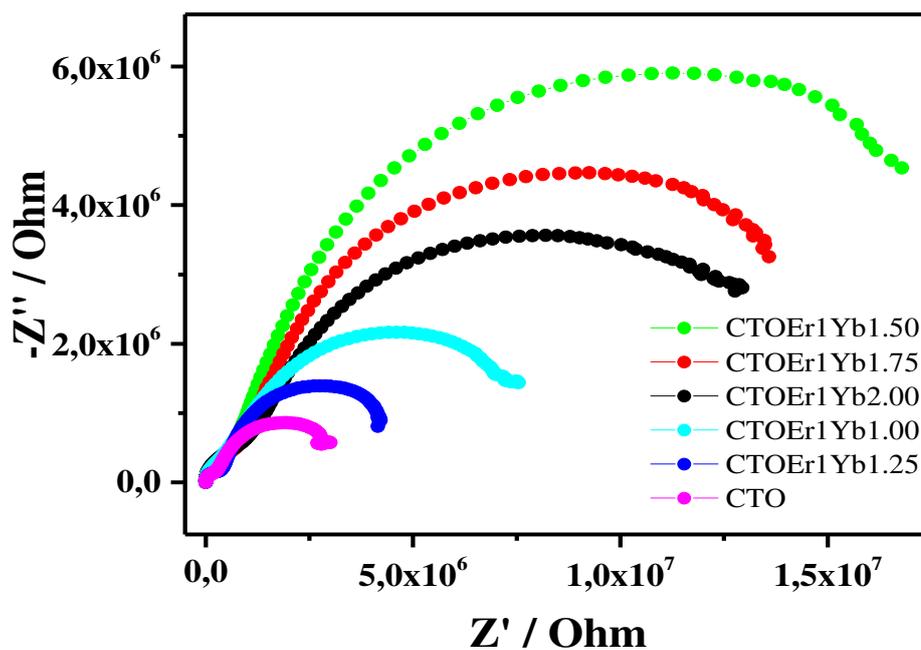


Figura 188 - Gráficos de Nyquist para a impedância do CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

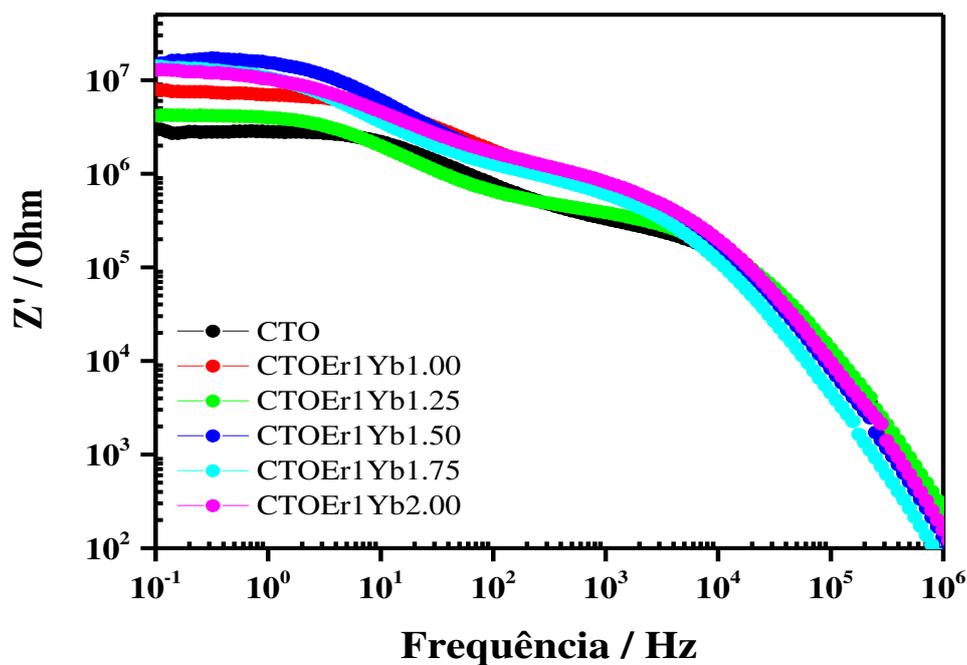


Figura 19-Gráfico de Bode da parte real da impedância (Z')

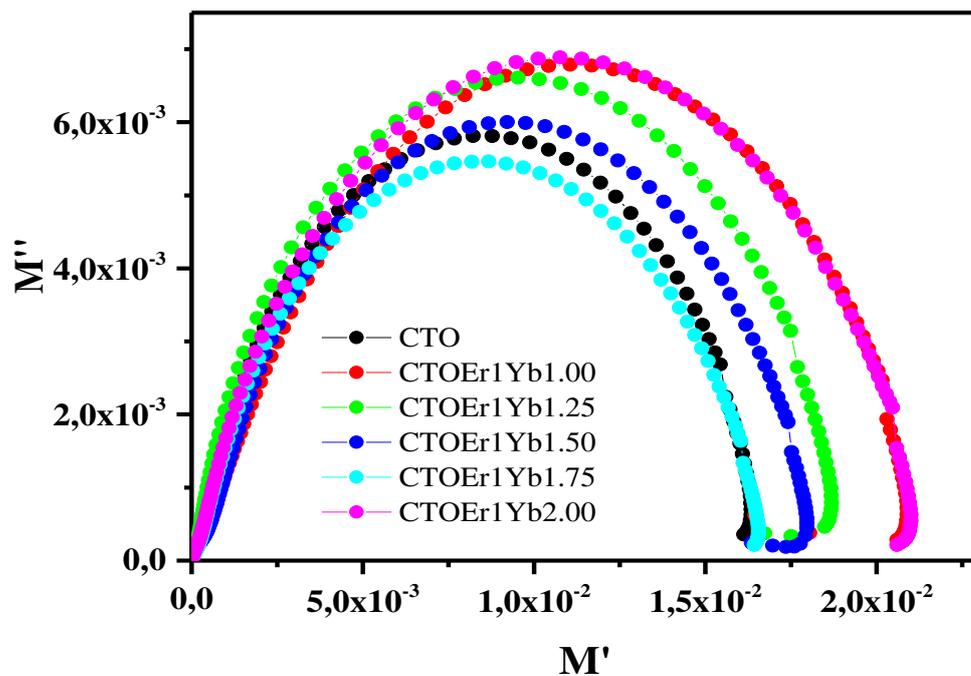


Figura 190-Plano complexo do módulo elétrico para o CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

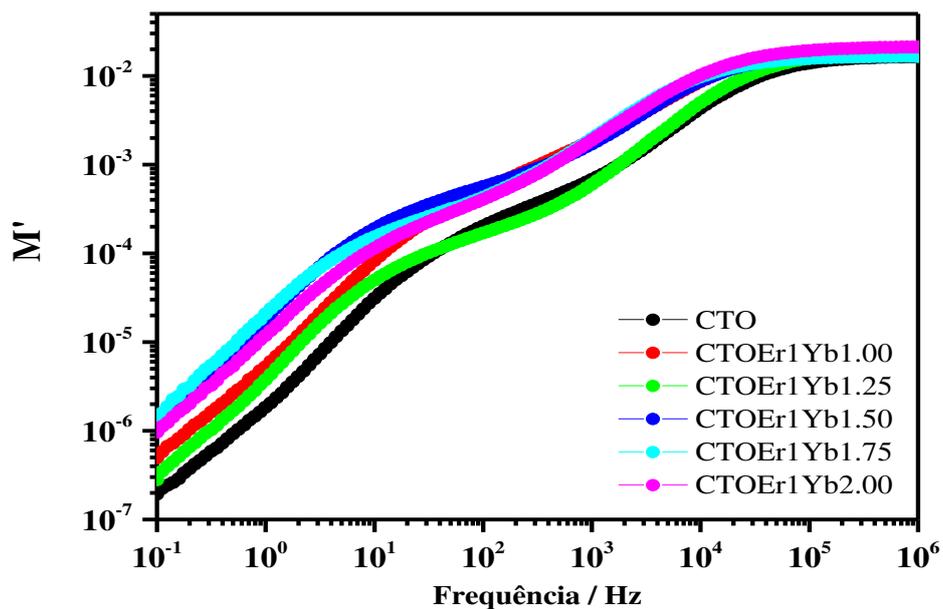


Figura 201-Dependência com a frequência da parte real do módulo elétrico do CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

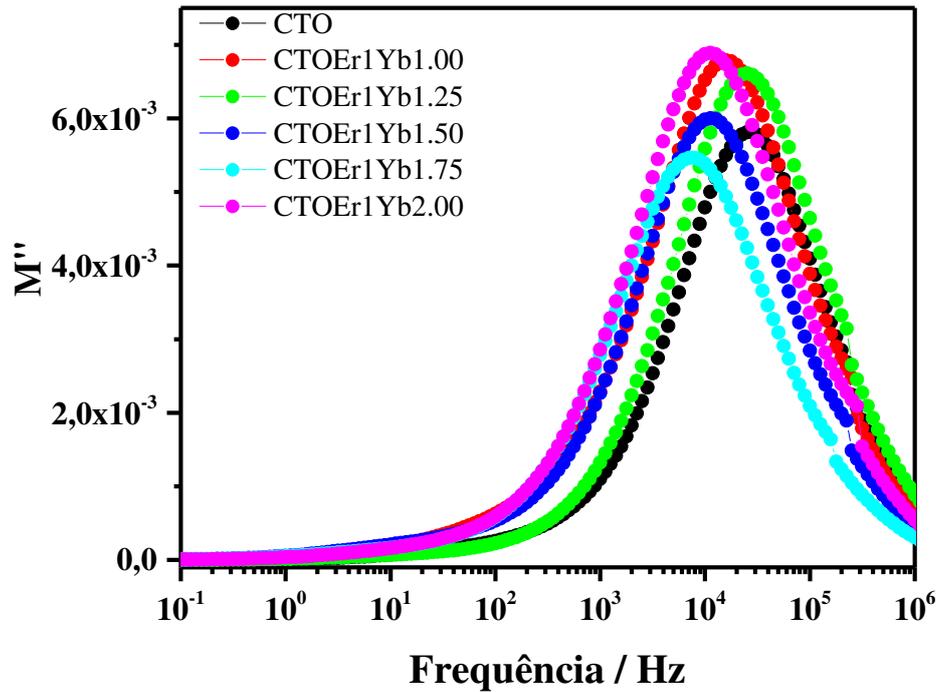


Figura 212-Dependência com a frequência da parte imaginária do módulo do CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

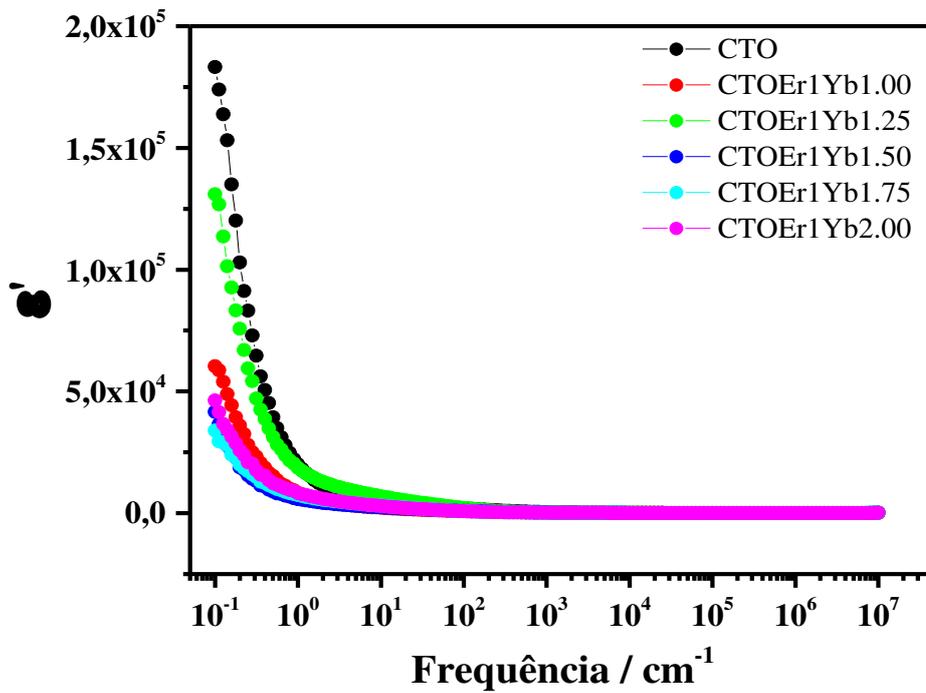


Figura 223-Gráfico de Bode da permissividade real

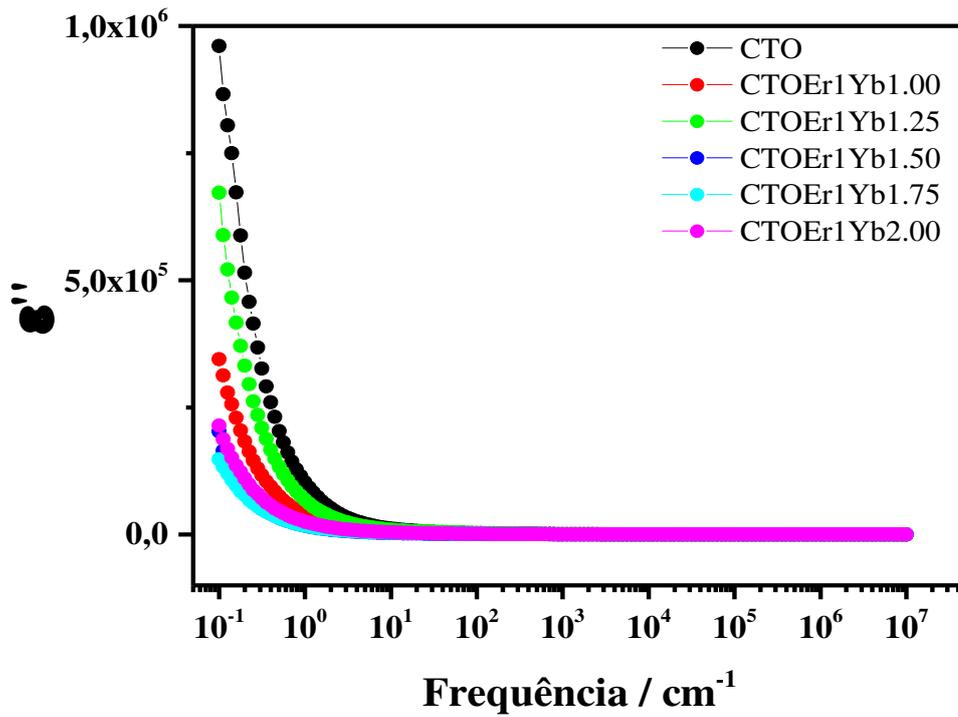


Figura 234-Gráfico de Bode da parte imaginária da permissividade

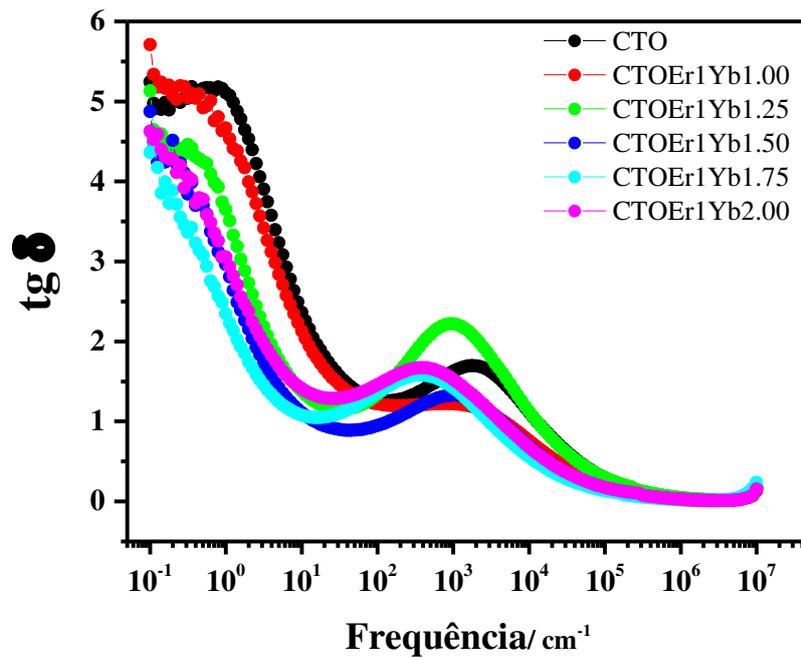


Figura 245-Gráfico de Bode da perda dielétrica do CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

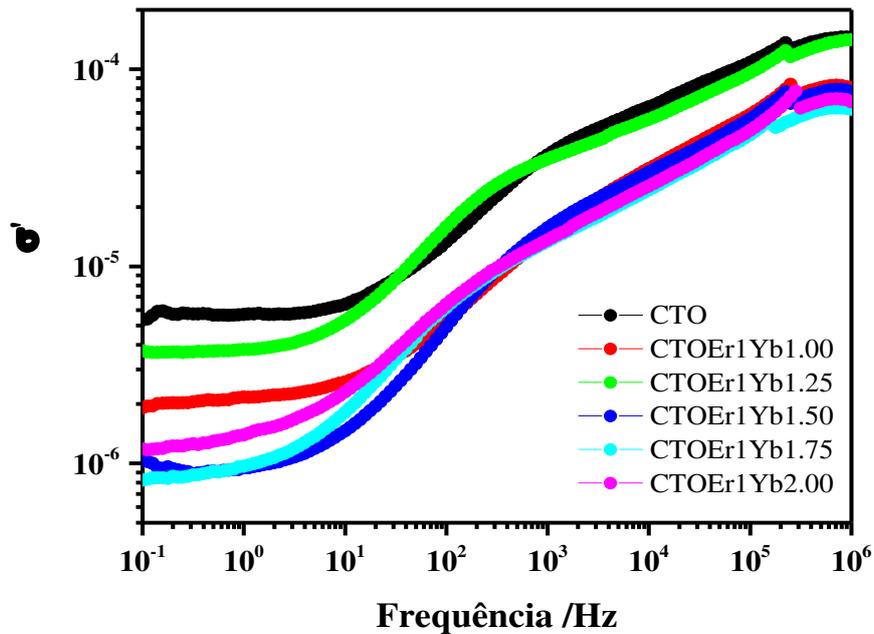


Figura 256-Gráfico da condutividade com a frequência para o CaTiO_3 e CaTiO_3 substituído com Er_2O_3 e Yb_2O_3

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os sistemas cerâmicos mostraram-se satisfatórios quanto ao método de reação no estado sólido com moinho de bolas, síntese, que além de rápida e fácil é relativamente barata se comparada aos processos existentes. A dopagem e co-dopagem com Érbio e Itérbio alcançou a proposta inicial, dopar o CaTiO_3 em diferentes concentrações e estudar o comportamento do material.

A difratometria de raios-X exibiu a formação de fase única para o CaTiO_3 , confirmando assim, a estrutura ortorrômbica para o CaTiO_3 , que ocorre por causa das distorções na rede cristalina, com o Refinamento Rietveld, pode-se obter os parâmetros de rede do material.

A espectroscopia Raman das amostras exibiu modos característicos do titanato, confirmando que a estrutura, conforme falado anteriormente, possui distorções. O estudo da morfologia feito com o MEV, serviu para vermos que as substituições causaram uma modificação no titanato. A luminescência mostrou bandas características do CaTiO_3 e os níveis de energia dos terras raras érbio e itérbio com bandas no vermelho e verde, que são favoráveis pra utilização em displays e dispositivos lasers para armazenamento de dados. A intensidade luminescente no material está relacionada com a presença de TiO_6 .

Na espectroscopia de impedância os substituintes promoveram mudanças que puderam ser observadas pelos gráficos plotados. Observou-se também a influência da frequência na impedância real e imaginária, assim como, no módulo elétrico. No módulo elétrico houve um deslocamento para a origem com a substituição do Ca^{2+} pelos óxidos de Érbio e Itérbio. Os gráficos de permissividade real e imaginária, mostraram-se idênticos.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar o CTO com outras rotas de síntese e com outros elementos terras raras;
- Caracterizar o CTO com temperatura e avaliar o efeito nas distorções causadas na estrutura cristalina;
- Realizar dopagem por substituição no formador da rede (Ti) para estudar a influência nas propriedades ópticas do material;
- Obter filmes finos com polímeros para futuras aplicações em biotecnologia;
- Avaliar uma potencial aplicação da perovskita em células solares.

8. ARTIGO E TRABALHOS EM CONGRESSOS

• Artigo Submetido

Título: Synthesis, doping and characterization of CaTiO_3 : Er/Yb by solid-state reaction.

Autores: Silva, A. R. Q.; R. M. A.; M. P.F. Graça; C.C. Silva.

Revista: Ceramics International

• Conferência Nacional

Título: X-Ray Diffraction Characterization of the Perovskite of Calcium Titanate Doped with Rare Earth.

Autores: Silva, A. R. Q.; C.C. Silva.

Congresso: XIV SBPMat-Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais.

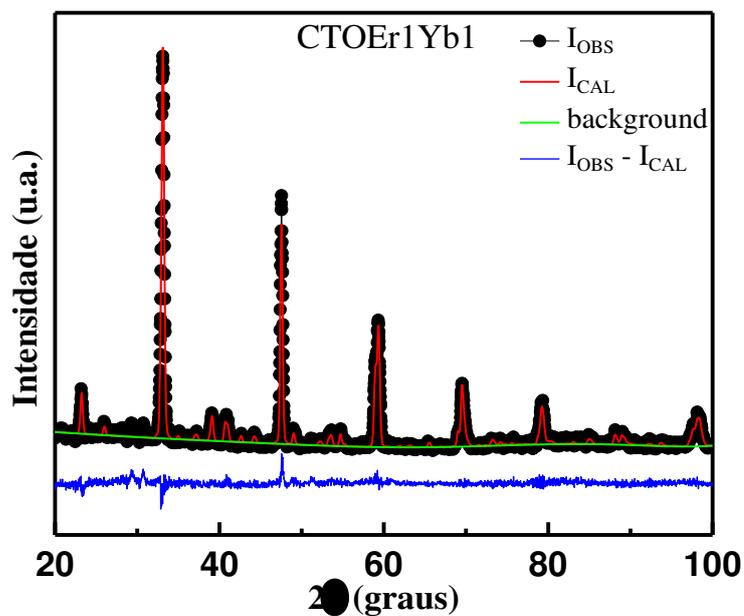
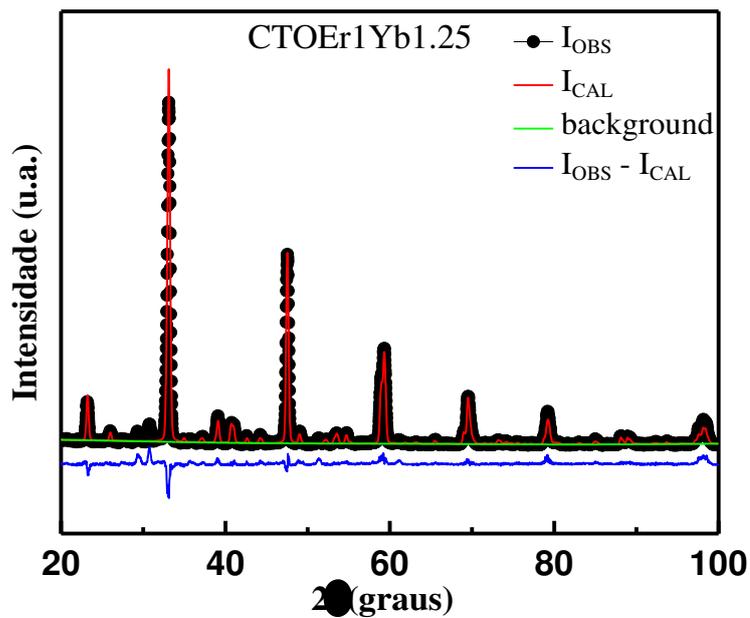
• Conferência Regional

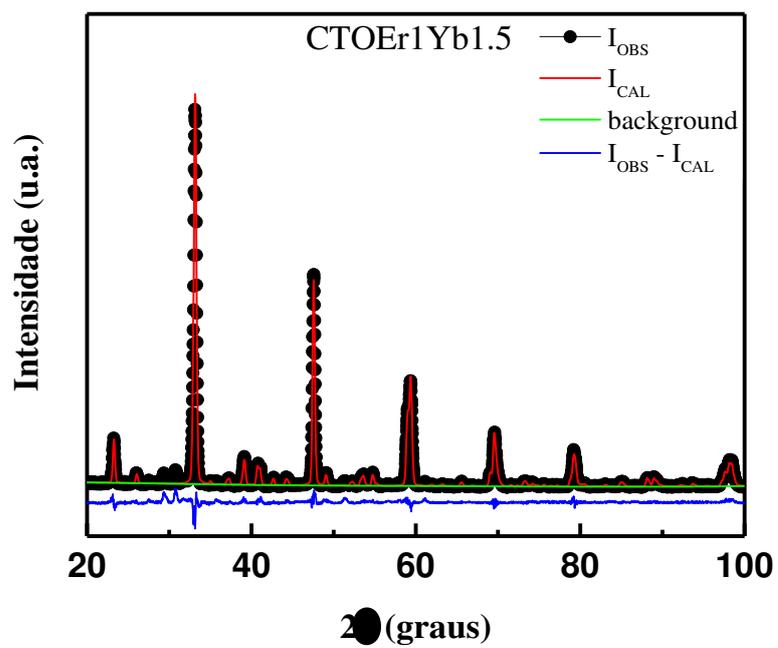
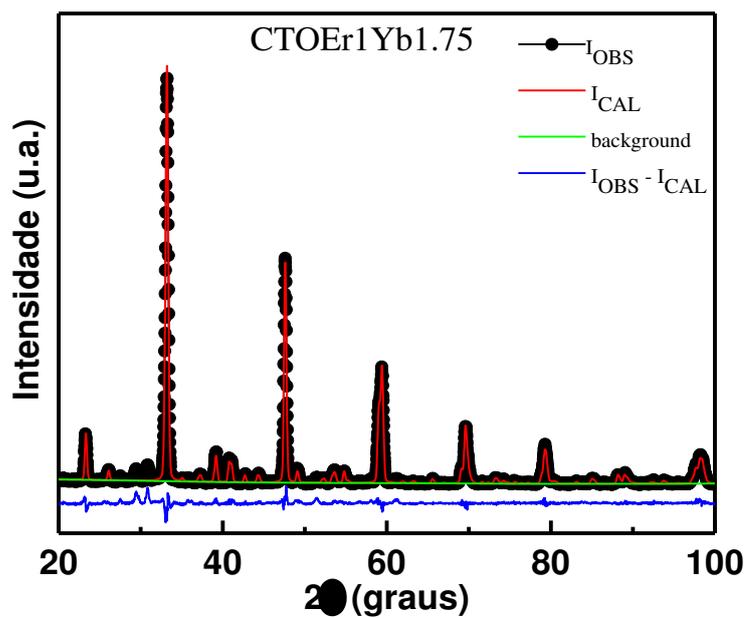
Título: Caracterização do CaTiO_3 dopado com Tb e Er.

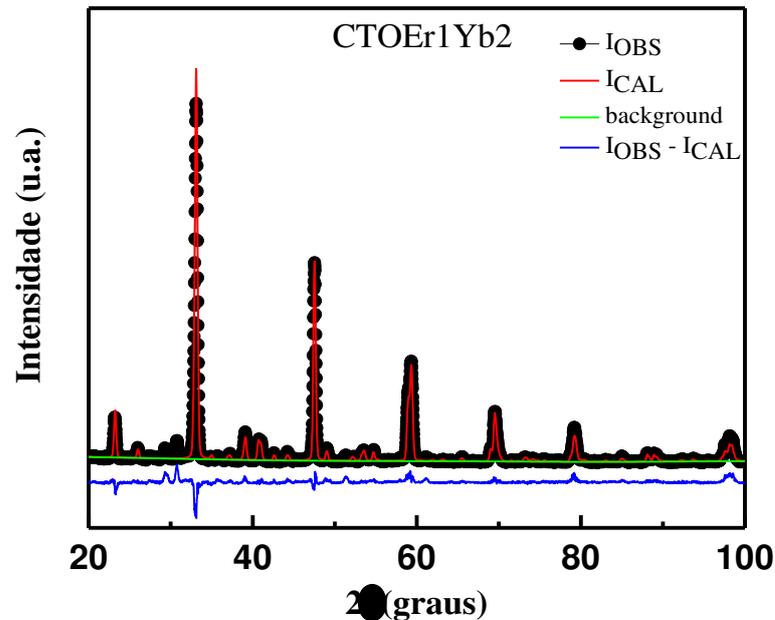
Autores: Silva, A. R. Q.; R. M. A.; C.C. Silva.

Congresso: XXXIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste.

9. ANEXO

Refinamento Rietveld do CTOEr₁Yb_{1,00}Refinamento Rietveld do CTOEr₁Yb_{1,25}

Refinamento Rietveld do CTOEr₁Yb_{1,50}Refinamento Rietveld do CTOEr₁Yb_{1,75}



Refinamento Rietveld do CTOEr₁Yb_{2,00}

REFERÊNCIAS

- [1]CALLISTER Jr., W.D.; RETHWISCH, D.G. **Materials Science and Engineering-An Introduction**. Rio de Janeiro: LTC, 5^a ed., 2009.
- [2]MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J.W.M.; JOYA, M.R.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders. **Solid State Sciences**, vol. 10, n. 8, p. 1056-1061, 2008.
- [3]MAZZO, T.M.; PINATTI, I.M.; MACARIO, L.R.; AVANSI JUNIOR, W.; MOREIRA, M.L.; ROSA, I.L.V.; MASTELARO, V.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Europium-doped calcium titanate: **Optical and structural evaluations**. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 585, n. 5, p. 154-162, 2014.
- [4]LONG, Q.; WANG, C.; LI, Y.; DING, J.; WANG, X.; WANG, Y. Solid state reaction synthesis and photoluminescence properties of Dy³⁺ doped Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ phosphor. **Materials Research Bulletin**, vol.71, p. 21-24, 2015.
- [5]BASIEV, T.T.; BASIEVA, I.T.; DOROSHENKO, M.E. Luminescent nanophotonics and advanced solid state lasers. **Journal of Luminescence**, vol.133, p.233-243, 2013.

- [6] CARTER, C.B.; NORTON, M.G. **Ceramic Materials Science and Engineering**. 2^a ed., Springer, 2007, cap.1.
- [7] ZHANG, H.; ZHANG, X.; MA, J. Structural Formability of ABO₃-type Perovskite Compounds: Bond Valence Analysis. **Applied Mechanics and materials**, vol. 470, p. 84-87, 2014.
- [8] MARÍ, B.; SINGH, K.C.; CEMBRERO-COCA, P.; SINGH, I.; SINGH, D.; CHAND, S. Red emitting MTiO₃ (M = Ca or Sr) phosphors doped with Eu³⁺ or Pr³⁺ with some cations as co-dopants. **Displays**, vol. 34, 346-351, 2013.
- [9] CABELLO, G.; LILLO, L.; CARO, C.; SEGUEL, M.; BUONO-CORE, G.E.; HUENTUPIL, Y.; CHORNIK, B.; CARRASCO, C.; RODRÍGUEZ, C.A. Synthesis, characterization and optical properties of ATiO₃-Pr thin films prepared by a photochemical method (where A = Ba and Ca). **Materials Research Bulletin**, vol. 70, p. 32-39, 2015.
- [10] CAVALCANTE, L.S.; MARQUES, V.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESCOTE, M.T.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; SANTOS, M.R.M.C.; PIZANI, P.S.; LONGO, E. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces. **Chemical Engineering Journal**, vol.143, p. 299-307, 2008.
- [11] CHEN, C.Y.; OZASA, K.; KATSUMATA, K.I.; MAEDA, M.; OKADA, K.; MATSUSHITA, N. CaTiO₃ nanobricks prepared from anodized TiO₂ nanotubes. **Electrochemistry Communications**, vol. 22, p. 101-104, 2012.
- [12] EDUARDO, A.C.; FIGUEIREDO, A.T.; LI, M.S.; LONGO, E. Structural disorder-dependent upconversion in Er³⁺/Yb³⁺-doped calcium titanate. **Ceramics International**, vol. 40, p. 15981-15984, 2014.
- [13] LI, X.; WANG, X.; ZHANG, W.; WU, Y.; GAO, F.; FANG, J. The effect of external electric field on the performance of perovskite solar cells. **Organic Electronics**, vol. 18, p. 107-112, 2015.
- [14] PARK, N.G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. **Materials Today**, vol. 18, p. 65-72, 2015.
- [15] AYVACIKLI, M.; CANIMOGLU, A.; KARABULUT, Y.; KOTAN, Z.; HERVAL, L.K.S.; GODOY, M.P.F.; GOBATO, Y. G.; HENINI, M.; CAN, N. Radioluminescence and photoluminescence characterization of Eu and Tb doped barium stannate phosphor ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 590, p. 417-423, 2014.
- [16] FEI, Y.; ZHAO, S.; SUN, X.; HUANG, L.; DENG, D.; XU, S. Preparation and optical properties of Eu³⁺ doped and Er³⁺/Yb³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics containing Ba_{1-x}. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 428, p.20-25, 2015.

- [17]WONG, Y.J.; HASSAN, J.; HASHIM, M. Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 ceramic prepared by solid-state reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, p.138-144, 2013.
- [18]SCHMALZRIED, H. **Solid-state Reactions**. Angewandte Chemie International Edition, vol. 2, p. 251-254, 1963.
- [19]MORAES, A.P.A. **Propriedades estruturais, elétricas e vibracionais da cerâmica de $(\text{Ba}_{0,77}\text{Ca}_{0,23})_{1-x}(\text{TR})_x\text{TiO}_3$ ($x = 0; 0,01$ e $0,02$; TR = Terras Raras - Nd, Sm, Pr e Yb)**. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2009.
- [20]LIANG, Y.; DUTTA, S. P. Application trend in advanced ceramic technologies. **Industrial viewpoint**, p. 61-65, 2001.
- [21]FIX, T.; BALI, R.; STELMASHENKO, N.; BLAMIRE, M.G. Influence of the dopant concentration in In-doped SrTiO_3 on the structural and transport properties. **Solid State Communications**, vol. 146, p. 428-430, 2008.
- [22]CHEN, Q.; DE MARCO, N.; YANG, M.; SONG, T.B.; CHEN, C.C.; ZHAO, H.; HONG, Z.; ZHOU, H.; YANG, Y. Under the spotlight: The organic-inorganic hybrid halide perovskite for optoelectronic applications. **Nano Today**, vol. 10, p. 355-396, 2015.
- [23]SEBASTIAN, M. T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. 1^a ed., Elsevier, 2008, cap 1.
- [24]BOUKAMP, B. A. Fuel Cells-The Amazing Perovskite. **Anode. News & Views**, vol.2, p.294-295, 2003.
- [25]LEE, H.; MIZOGUCHI, T.; YAMAMOTO, T.; IKUHARA, Y. First Principles Study on Intrinsic Vacancies in Cubic and Orthorhombic CaTiO_3 . **Materials Transactions**, vol. 50, p. 977-983, 2009.
- [26]SINDHU, M.; AHLAWAT, N.; SANGHI, S.; AGARWAL, A.; DAHIYA, R.; AHLAWAT, N. Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate. **Current Applied Physics**, vol.12, p.1429-1435, 2012.
- [27]PEÑA, M.; FIERRO, J.L. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chem Reviews**, vol. 101, p.1981-2017, 2001.
- [28]AGUADO, F.; RODRÍGUEZ, F.; VALIENTE, R.; ITIÈ, J.P.; HANFLAND, M. Pressure effects on Jahn-Teller distortion in perovskites: The roles of local and bulk compressibilities. **PHYSICAL REVIEW B**, vol.85, p.100-105, 2012.
- [29]SHI, J.; GUO, L. ABO_3 -based photocatalysts for waters plitting. **Progress in Natural Science: Materials International**, vol.22, p.592-615, 2012.

- [30] SANTOS, M.R.P. **Síntese e Estudo das Propriedades Dielétricas dos Compósitos Cerâmicos** $[(\text{Cr}_{3/8}\text{Fe}_{5/8})_2\text{O}_3\text{-CRFO}]_x$ - $[\text{CaTiO}_3\text{-CTO}]_{1-x}$ e $[\text{BiFeO}_3\text{-BFO}]_x$ - $[\text{CaTiO}_3\text{-CTO}]_{1-x}$. Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2009.
- [31] FANG, C.M.; AHUJA, R. Structures and stability of ABO_3 orthorhombic perovskites at the Earth's mantle conditions from first-principles theory. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, vol. 157, p. 1-7, 2006.
- [32] JOHNSON, M.; LEMMENS, P. Crystallography and Chemistry of Perovskites. **Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials**: John Wiley & Sons Ltd., New York, 2006, p. 2098–2106.
- [33] TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- [34] MATHER, G. C.; ISLAM, S.; FIGUEIREDO, F. M. Atomistic Study of a CaTiO_3 -Based Mixed Conductor: Defects, Nanoscale Clusters, and Oxide-Ion Migration. **Advanced Functional Materials**, vol.17, p.905-912, 2007.
- [35] JANCAR, B.; SUVOROV, D.; VALANT, M.; DRAZIC, G. Characterization of CaTiO_3 - NdAlO_3 dielectric ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol.23, p.1391-1400, 2003.
- [36] YIN, S.; CHEN, D.; TANG, W.; PENG, Y. Synthesis of CaTiO_3 : Pr persistent phosphors by a modified solid-state reaction. **Materials Science and Engineering B**, vol.136, p.193-196, 2007.
- [37] FIGUEIREDO, A.T.; LONGO, V.M.; SILVA, R.O.; MASTELARO, V.R.; MESQUITA, A.; FRANCO, R.W.A.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Structural XANES characterization of $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{TiO}_3$ perovskite and correlation with photoluminescence emission. **Chemical Physics Letters**, vol.544, p.43-48, 2012.
- [38] HA, M. G.; BYEON, M. R.; HONG, T. E.; BAE, J. S.; KIM, Y.; PARK, S.; YANG, H.S.; HONG, K.S. Sm^{3+} -doped CaTiO_3 phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties. **Ceramics International**, vol.38, p.1365-1370, 2012.
- [39] LEMANSKI, K.; GAGOR, A.; KURNATOWSKA, M.; PAZIK, R.; DEREN, P.J. Spectroscopic properties of Nd^{3+} ions in nano-perovskite CaTiO_3 . **Journal of Solid State Chemistry**, vol.184, p. 2713-2718, 2011.
- [40] MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; PINATTI, I. M.; PICON, F.C.; LEITE, E.R.; ROSA, I. L.V.; VARELA, J.A.; PERAZOLLI, L.A.; LONGO, E. $\text{CaTiO}_3\text{:Eu}^{3+}$ obtained by microwave

assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, vol.32, p.990-997, 2010.

[41]CASTOR, Stephen B.; HEDRICK, James B. Rare earth elements. **Industrial minerals volume, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado**, p. 769-792, 2006.

[42]ANTOLINI, E.; PEREZ, J. The use of rare earth-based materials in low-temperature fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 36, p.5752-5765, 2011.

[43]GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2^a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

[44]COTTON, F. A. **Advanced Inorganic Chemistry a Comprehensive Text**. 4^a ed. Wiley: New York, 1980.

[45]NOGAMI, M.; YAMAZAKI, T.; ABE, Y. Fluorescence properties of Eu^{3+} and Eu^{2+} in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. **Journal of Luminescence**, vol. 78, p. 63-68, 1998.

[46]BUNZLI, J.C. G.; ELISEEVA, V.V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: Hanninen, P.; Harma, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. London: Springer, 2011, Vol. 7, cap. 1.

[47]TANABE, S.; HAYASHI, H.; HANADA, T.; ONODERA, N. Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals. **Optical Materials**, vol. 19, p. 343-349, 2002.

[48]FERHI, M.; HORCHANI-NAIFER, K.; HRAIECH, S.; FERID, M.; GUYOT, Y. BOULON, G. Near infrared and charge transfer luminescence of Yb^{3+} -doped LaPO_4 at room temperature. **Radiation Measurements**, vol.46 p. 1033-1037, 2011.

[49] SIQUEIRA, K. P.F.; CARMO, A. P.; BELL, M.V.; DIAS, A. Influence of crystalline structure on the luminescence properties of terbium orthotantalates. **Journal of Luminescence**, vol. 138, p. 133-137, 2013.

[50]HU, Y.; QIU, J.; SONG, Z.; YANG, Z.; YANG, Y.; ZHOU, D.; JIAO, Q.; MA, C. Spectroscopic properties of $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped oxyfluorogermanate glasses containing silver nanoparticles. **Journal of Luminescence**, vol. 145, p. 512-517, 2014.

[51]DI BARTOLO, B.; COLLINS, J. Principles of Photoluminescence. In: Bergman, L.; McHale, J. L. **Luminescent Semiconductor Materials**. New York: Taylor & Francis, 2012, cap. 1.

[52]BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, vol. 109, p. 4283-4374, 2009.

- [53]ZHOU, J.; LIU, Q.; FENG, W.; SUN, Y.; LI, F. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. **Chemical Reviews**, 2013.
- [54]PIZANI, P. S.; BASSO, H. C.; LANCIOTTI JR., F.; BOSCHI, T. M.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Visible photoluminescence in amorphous ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, vol.81, p.253-255, 2002.
- [55]LICHTMAN, J. W.; CONCHELLO, J. A. Review-Fluorescence microscopy. **Nature Methods**, vol.2, p. 910-919, 2005.
- [56]SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. Porto Alegre: Bookman, 6^a ed., 2009.
- [57]SOUZA, S.C. **Estrutura e Fotoluminescência do sistema $SrSnO_3:Nd^{3+}$** . Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- SETTLE FA. **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. New Jersey: Prentice, Inc.; 1997.
- SMITH E, DENT G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. England, Chichester: John Wiley & Sons; 2005.
- [58]GEORGESCU, S.; VOICULESCU, A.M.; MATEI, C. STEFAN, A.G.; TOMA, O. Violet and near-ultraviolet upconversion luminescence in $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} . **Physica B**, vol. 413, p. 55-58, 2013.
- [59]AITASALO, T.; DEREN, P.C.; HOLSA, J.; H. JUNGNER, KRUPA, J.-C.; LASTUSAARI, M.; LEGENDZIEWICZ, J.; NIITTYKOSKI, J.; STREKC, W. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, vol.171, p. 114-122, 2003.
- [60]GURGEL, M.F.C.; ESPINOSA, J.W.M.; CAMPOS, A.B.; ROSA, I.L.V.; JOYAD, M.R.; SOUZA, A.G.; ZAGHETE, M.A.; PIZANID, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO: Mn powder: Experimental and theoretical modeling. **Journal of Luminescence**, vol.126, p.771-778, 2007.
- [61]WANG, D.; WRIGHT, M.; ELUMALAI, N. K.; UDDIN, A. Stability of perovskite solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 147, p.255-275, 2016.
- [62]ESPINOSA, N.; HÖSEL, M.; ANGMO, D.; KREBS, F. C. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. **Energy & Environmental Science**, vol.5, p.5117-5131, 2012.
- [63]GREEN, M. A.; BEIN, T. PHOTOVOLTAICS- Perovskite cells charge forward. **Nature Materials**, p. 559-561, 2015.

- [64]JUNG, H. S.; PARK, N.G. Perovskite Solar Cells: From Materials to Devices. **Small Solar Cells**, vol. 11, p. 10-25, 2015.
- [65]SESSOLO, M.; BOLINK, HENK J. Perovskite photovoltaics- Hovering solar cells. **Nature Materials**, vol. 14, p. 559-561, 2015.
- [66]HANCOCK, C. A.; PORRAS-VAZQUEZ, J. M.; KEENAN, P. J.; SLATER, P. R. Oxyanions in perovskites: from superconductors to solid oxide fuel cells. **The Royal Society of Chemistry**, vol. 44, p. 10559-10569, 2015.
- [67]CRANKOVIC, G.M. **ASM Handbook: Materials Characterization**. Hardcover: vol.10, 1986.
- [68]FILATOVA, E.O.; KOZHEVNIKOV, I.V.; SOKOLOV, A.A.; YEGOROVA, Y.V.; KONASHUK, A.S.; VILKOV, O.Y.; SCHAEFERS, F.; GORGOI, M.; SHULAKOV, A.S. X-ray and photoelectron spectroscopic nondestructive methods for thin films and interfaces study. Application to SrTiO₃ based heterostructures. **Microelectronic Engineering**, vol.109, p.13-16, 2013.
- [69]BHAT, C.K.; JOSEPH, D.; PANDITA, S.; KOTRU, P.N. Non-destructive analysis of didymium and praseodymium molybdate crystals using energy dispersive X-ray fluorescence technique. **Radiation Physics and Chemistry**, vol.125, p.9-13, 2016.
- [70]CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Massachussets: Addison-Wesley Publishing Company, inc, 1956.
- [71]MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M.R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, vol.2, p.154-160, 2012
- [72]GARCÍA, M. L. R. **Introducción al Método Rietveld**. Centro de Investigación en Energía Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [73]BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. Raman Spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, p. 1-7, 2015.
- [74]SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy: a practical approach**. England: Wiley, 1^a ed., 2005.
- [75]SETTLE, F.A. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1997.
- [76]PARRY, K.D.V. Scanning Electron Microscopy: an introduction. **Analysis**, p.40-44, 2000.

- [77] BOGNER, A.; JOUNEAU, P.-H.; THOLLET, G.; BASSET, D.; GAUTHIER, C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* vol.38, p.390-401, 2007.
- [78] SUGA, M.; ASAHINA, S.; SAKUDA, Y.; KAZUMORI, H.; NISHIYAMA, H.; NOKUO, T.; ALFREDSSON, V.; KJELLMAN, T.; STEVENS, S. M.; CHO, H. S.; CHO, M.; HAN, L.; CHE, S.; ANDERSON, M. W.; SCHÜTH, F.; DENG, H.; YAGHI, O. M.; LIU, Z.; JEONG, H. Y.; STEIN, A.; SAKAMOTO, K.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. **Progress in Solid State Chemistry**, vol.42, p.1-21, 2014.
- [79] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA-Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. p.14.
- [80] BRASLAVSKY, S.E. Glossary Used in Photochemistry 3^a ed. (IUPAC Recommendation 2006). **Pure and Applied Chemistry**, vol.79, p.293-465, 2007.
- [81] PATIÑO, E.; ERAZO, F.; STASHANS, A. Electron transfer effect in BaTiO₃ and CaTiO₃ due to Nb-doping. **Materials Letters**, vol.50, p.337-340, 2001.
- [82] GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. Nova York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. p.3-8.
- [83] SHAVALEEV, N. M.; ELISEEVA, S.V.; SCOPELLITI, R.; BÜNZLI, J.C. G. Influence of Symmetry on the Luminescence and Radiative Lifetime of Nine-Coordinate Europium Complexes. **Inorganic Chemistry**, p.A-H, 2015.
- [84] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. New Jersey: John Wiley, 2^a ed., 2005.
- [85] XU, Y.; XIE, X.; DUAN, Y.; WANG, L.; CHENG, Z.; CHENG, J. A review of impedance measurements of whole cells. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 77, p. 824-836, 2016.
- [86] SHARMA, S.; SHAMIM, K.; RANJAN, A.; RAI, R.; KUMARI, P.; SINHA, S. Impedance and modulus spectroscopy characterization of lead free barium titanate ferroelectric ceramics. **Ceramics International**, vol. 41, p. 7713-7722, 2015.
- [87] TERUYA, M.Y. **Espectroscopia de Impedância em Soluções iônicas e Mistura de Etanol/Água**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual paulista, 2008.
- [88] BOUGHAMMOURA, S.; MHALLA, J. Generalization of the model of Debye-Hückel according to a matrix approach. Application to the calculation of the potential of mean force in

the case of electrolytes, polyelectrolytes and colloids. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 214 p. 196-206, 2016.

[89]COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. **Journal of Chemical Physics**, vol. 9, p. 341-351, 1941.

[90]HERNANDEZ-JAIMES, C.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; VERNON-CARTER, J.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. A nonlinear Cole-Cole model for large-amplitude electrochemical impedance spectroscopy. **Chemical Engineering Science**, vol. 137, p. 1-8, 2015.

[91]RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering: Second Edition**. New York: CRC Press, 2005.

[92]ZHAO, B.; TONG, Y.; ZHAO, Y.; YANG, T.; YANG, F.; HU, Q.; ZHAO, C. Preparation of ultra-fine $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ powder by a novel solid state reaction and fabrication of dense $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ electrolyte film. **Ceramics International**, vol.41, p.9686-9691, 2015.

[93]LEMOES, F.C.D.; MELO, D.M.A.; DA SILVA, J.E.C. Up-conversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped PbTiO_3 perovskite obtained via Pechini method. **Materials Research Bulletin**, vol. 40, p. 187-192, 2005.

[94]LOZANO-SÁNCHEZ, L.M.; OBREGÓN, S.; DÍAZ-TORRES, L.A.; LEE, S.W. V.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V. Visible and near-infrared light-driven photocatalytic activity of erbium-doped CaTiO_3 system. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, vol.410, p.19-25, 2015.

[95]PINATTI, I. M.; MAZZOB, T. M.; GONÇALVES, R. F.; VARELAD, J. A.; LONGO, E.; ROSA, I. L.V. CaTiO_3 and $\text{Ca}_{1-3x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$: Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology. **Ceramics International**, vol.42, p. 1352-1360, 2016.

[96]SOUZA, E. C. C.; MUCCILLO, R. Properties and Applications of Perovskite Proton Conductors. **Materials Research**, vol.13, p.385-394, 2010.

[97]ATTFIELD, J.P. 'A' cation control of perovskite properties. **Crystal Engineering**, vol.5, p.427-438, 2002.

[98]TRAVIS, W.; GLOVER, E. N. K.; BRONSTEIN, H.; SCANLON, D. O.; PALGRAVE, R. G. On the Application of the Tolerance Factor to Inorganic and Hybrid Halide Perovskites: A Revised System. **Chemical Science**, vol. 7, p.4548-4556, 2016.

[99]MCMILLAN, P.; ROSS, N. The Raman Spectra of Several Orthorhombic Calcium Oxide Perovskites. **Physical Chemical Minerals**, vol.16, p.21-28, 1988.

[100]ZHENG, H.; CSETE DE GYÖRGYFALVA, G.D.C.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H; UBIC, R.; REANEY, I.M.; YARWOOD, J. Raman spectroscopy of B-site order–disorder in

- CaTiO₃-based microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, vol.23, p.2653-2659, 2003.
- [101]ASCARELLI, P.; CAPPELLI, E.; PINZARI, F.; ROSSI, M. C.; SALVATORI, S. Secondary electron emission from diamond: Physical modeling and application to scanning electron microscopy. **Journal of Applied Physics**, vol. 89, p.689, 2001.
- [102]OTAL, E. H.; MAEGLI, ALEXANDRA E.; VOGEL-SCHÄUBLE, N.; WALFORT, B.; HAGEMANN, H.; YOON, S.; ZELLER, A.WEIDENKAFF, A. The influence of defects formed by Ca excess and thermal post-treatments on the persistente luminescence of CaTiO₃:Pr. **Optical Materials Express**, vol.2, p.405-411, 2012.
- [103]CAVALLI, E.; ESPOSITO, L.; HOSTASA, J.; PEDRONI, M. Synthesis and optical spectroscopy of transparent YAG Ceramics activated with Er³⁺. **Journal of the European Ceramic Society**, vol.33, p.1425-1434, 2013.
- [104]RAKOV, N.; GUIMARAES, R. B.; MACIEL, G. S. Strong infrared-to-visible frequency upconversion in Er³⁺-doped Sr₂CeO₄ powders. **Journal of Luminescence**, vol. 131, p.342-346, 2011.
- [105]DEL CACHO, V. D.; KASSAB, L. R. P.; OLIVEIRA, S. L.; MORIMOTO, N. I. Blue Cooperative Emission in Yb³⁺ - Doped GeO₂ - PbO Glasses. **Materials Research**, vol. 9, p. 21-24, 2006.