

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"Júlio de Mesquita Filho"  
Instituto de Química

JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

**Efeito de compensação de cargas nas  
propriedades luminescentes dos materiais  
 $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$**

Araraquara  
2013

JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

Efeito de compensação de cargas nas propriedades  
luminescentes dos materiais  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos  
Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara  
2013

## Dados Curriculares

João Henrique Saska Romero

### Dados pessoais

Nascimento: 04/02/1988

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara-SP

Profissão: Professor/Químico

Endereço Profissional: Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – Unesp, CEP 14800-900, Araraquara – SP.

Endereço eletrônico: joaohsromero@gmail.com

### Formação Acadêmica

2011-2012: Mestrado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Instituto de Química.

Dissertação (título): “Efeito de compensação de cargas nas propriedades luminescentes dos materiais  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ ”.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Bolsista: CNPq

Período: 01/03/2011 – 18/02/2013.

2011-2012: Especialização em Educação em Química – Lato Sensu  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

Carga horária: 360 horas.

Trabalho de conclusão de curso: Experimentação como recurso motivador no ensino-aprendizagem de Química.

Orientador: Prof. Dr. Ademir Geraldo Cavallari Costalonga

Período: 01/10/2011 - 02/02/2013.

2006-2010: Graduação em Licenciatura em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

Monografia: Fotoluminescência e cintilação dos materiais  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}:\text{Li}^+$ .

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Bolsista: FAPESP

### Experiência Profissional

2011 – atual: Professor Efetivo PEB-II da rede estadual pública do Estado de São Paulo (aprovação em concurso público).

Disciplina Específica: Química

Disciplinas não-específicas: Física e Matemática

## **PRÊMIOS E TÍTULOS**

2010 – Menção honrosa (4º lugar), categoria exatas, recebido durante o XXII Congresso de Iniciação Científica – 2ª fase, Marília – SP.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA ORAL**

ROMERO, J. H. S.; CARVALHO, M. J. Por que não Química? X Evento de Educação em Química, 2012, Araraquara-SP.

ROMERO, J. H. S.; ZANON, D. A.V; RETAMETO, R. C. Uso de jogos didáticos no ensino de Química: concepções dos alunos de ensino médio. VIII Evento de Educação em Química, 2010, Araraquara-SP.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS NA FORMA DE PAINÉIS**

ROMERO, J. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Efeito da atmosfera de tratamento térmico e da concentração de dopante na luminescência do  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  excitada por UV ou raios X. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia - SP.

Jr-VALLI, L.C; ROMERO, J. H. S.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A. Luminescência com excitação por raios X de  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , 2012, Águas de Lindóia - SP.

ROMERO, J. H. S.; OLIVEIRA, H. H. S; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades fotoluminescentes e de cintilação de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ . 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis - SC.

ROMERO, J. H. S.; OLIVEIRA, H. H. S; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Estudo comparativo das propriedades fotoluminescentes e de cintilação do  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; KRAUSER, M. O.; SILVA, A. A.; ROMERO, J. H. S.; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (*X-ray excited optical luminescence* – XEOL). 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia – SP.

ROMERO, J. H. S; BONI, A. C; HONÓRIO, A. E.; BOCANEGRA, C. H.; ZANON, D. A. V. Era uma vez em atomolândia: o lúdico para contextualizar o ensino de Química. VIII Evento de Educação em Química, 2010, Araraquara –SP.

ROMERO, J. H.S; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M.A; OLIVEIRA, H. H. S. Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos materiais  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ . Congresso de Iniciação Científica, 2010, 1ª fase Araraquara – SP. 2ª fase Marília – SP.

ROMERO, J. H. S; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A; OLIVEIRA, H. H. S. Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos materiais  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{La}_2\text{WO}_6$ . Congresso de Iniciação Científica, 2009, São José do Rio Preto – SP.

ROMERO, J. H. S; GASPAROTTO, G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. *Study of structural optical properties and the  $\text{Eu}^{3+}$  site distribution in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{BaWO}_4$  nanoparticles prepared by a wet chemical route*, 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro – RJ.

DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; ROMERO, J. H. S.; SILVA, A. A.; KRAUSER, M. O. Propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas e filmes baseados em materiais cintiladores. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza – CE.

ROMERO, J. H. S.; DAVOLOS, M. R.; GONÇALVES, A. S. Óxido de zinco dopado com titânio pelo método hidrotérmico. Congresso de iniciação científica, 2008, São José dos Campos – SP.

ROMERO, J. H. S; SANTOS, M. V.; RUIZ, M. Um dia na universidade: apresentando a química e a universidade. Encontro Nacional de Ensino em Química, 2008, Curitiba – PR.

AUGUSTO, A. C.; CAIRES, F. J.; ROMERO, J. H. S; RUIZ, M. Atividades do grupo PET Química. Encontro Nacional dos Grupos de Educação Tutorial, 2008, Campinas – SP.

ROMERO, J. H. S; SILVA, C. S., MARUYAMA, J. H.; OLIVEIRA, L. A. A. Jogos didáticos em espaço não formal: aprovação pelos visitantes. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia – SP.

### **PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS, EVENTOS E SIMPÓSIOS.**

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – RASBQ, 2012, Águas de Lindóia – SP.

X Evento de Educação em Química – EVEQ, 2012, Araraquara – SP.

41ª Semana da Química, 2011, Araraquara-SP.

IX Evento de Educação em Química – EVEQ, 2011, Araraquara – SP.

II Escola de Espectroscopia de Luminescência de Lantanídeos, 2011, Araraquara-SP.

XXII Congresso de Iniciação Científica – CIC, 2011, 1ª fase Araraquara-SP e 2ª fase Marília-SP.

XXI Congresso de Iniciação Científica – CIC, 2010, São José do Rio Preto – SP.

VIII Evento de Educação em Química – EVEQ, 2010, Araraquara-SP.

11th International Conference on Advanced Materials – ICAM, 2009, Rio de Janeiro – RJ.

39ª Semana da Química, 2009, Araraquara-SP.

VII Evento de Educação em Química – EVEQ, 2009, Araraquara –SP.

XX Congresso de Iniciação Científica – CIC, 2008, São José dos Campos – SP.

XIV Encontro Nacional de Educação em Química, 2008, Curitiba-PR.

3º Encontro Regional do Programa de Educação Tutorial – SPPET, 2008, Araraquara-SP.

VI Evento de Educação em Química - EVEQ, 2008, Araraquara – SP.

38ª Semana da Química, 2008, Araraquara – SP.

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – RASBQ, 2007, Águas de Lindóia – SP.

37ª Semana da Química, 2007, Araraquara – SP.

V Evento de Educação em Química – EVEQ, 2007, Araraquara – SP.

XIII Encontro Nacional de Educação em Química – ENEQ, 2006, Campinas – SP.

IV Evento de Educação em Química – EVEQ, 2006, Araraquara – SP.

JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

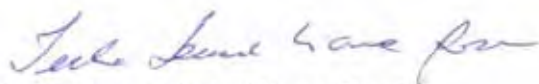
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 18 de fevereiro de 2013.

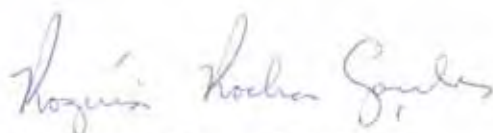
BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Profª Drª Ieda Lúcia Viana Rosa  
Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – UFSCAr, São Carlos - SP



Profª Drª Rogéria Rocha Gonçalves  
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto - SP

**Dedico a Deus.**  
**Aos meus pais: Luis Henrique e**  
**Eliara pelo amor incondicional,**  
**confiança, dedicação e fé!**  
**Ao meu irmão Thiago Henrique.**  
**A minha namorada Luciene e a**  
**Todos que me ajudaram nesse**  
**trabalho.**



## **AGRADECIMENTOS**

À família pelo apoio incondicional e pelas incansáveis palavras de força;

À orientadora e professora Dra. Marian Rosaly Davolos pelo incentivo, confiança, amizade que foram fundamentais para a realização deste trabalho;

Ao co-orientador Dr. Marco Aurélio Cebim por sua colaboração para comigo e o trabalho;

Ao grupo do Laboratório de Materiais Luminescentes (LML): Mariana, Alison, Higor, Maike, Sheila, Andressa, Gustavo, Renata, Daniel, Flávia, Fernanda, Jorge, Luis, Henrique, Victor, Vagner, Larissa, Frederico pela amizade e discussões que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho;

A Luciene pela companhia, apoio, e pelo amor compartilhado;

Aos alunos (Formandos 2011 e 2012) da escola estadual Bento de Abreu (Santa Lúcia – SP) e professores pela amizade e apoio durante o período.

Aos professores da educação básica, heróis do Brasil, que colaboraram com minha formação básica e o incentivo a prosseguir os estudos em uma universidade.

Aos órgãos CNPq e FAPESP, respectivamente, pela bolsa concedida e auxílios para com o andamento do projeto de mestrado;

As professoras Dra. Ana Maria Pires e Dra. Andréa Simone Stucci de Camargo Alvarez Bernadez pela colaboração para com o trabalho no exame de qualificação;

Aos professores que aceitaram compor a banca de dissertação avaliando e contribuindo para com o trabalho;

Aos funcionários do instituto, aos técnicos, etc.;

E a todos que colaboraram com o estudo e a realização do trabalho.

*Nossa vida é puramente química.*

*Quando nascemos é novidade; tudo é muito bonito, complexo, prazeroso.*

*Os porquês nos encham de dúvidas, curiosidades, hipóteses, questionamentos.*

*Quando crianças somos cientistas curiosos e queremos respostas para perguntas que pensávamos serem inexplicáveis.*

*Com o tempo crescemos; nossos átomos ficam mais agitados e com isso mudanças aliadas à puberdade.*

*A vida nessa idade muitas vezes fica sem sentido, deixamos o cientista curioso adormecer e aflora-se o sentimento da independência.*

*Nessa fase passamos por grandes experiências, reações que ocorrem todo o tempo em nosso corpo e novos sentimentos surgem: pupilas dilatam, o coração dispara, as mãos suam, o corpo parece paralisar e não reagir aos nossos comandos e vontades.*

*Assim como todo o ciclo vital, amadurecemos e nos tornamos adultos. Chega à fase das decisões. Nesse momento é como uma experiência no laboratório; iremos escolher os reagentes, ou seja, as pessoas, os caminhos, as oportunidades que vão nos transformar em um novo ser. Um ser atuante, crítico e importante para a sociedade, familiares, para o MUNDO. Nessa fase, temos que elaborar e pesquisar muito bem, pois o experimento pode não trazer os resultados esperados e dar tudo errado e teremos que começar tudo de novo e como sabemos nosso tempo não é grande, logo faça as escolhas corretas.*

*Não tenhamos medo de errar e realizar nossas escolhas. Temos que ter a certeza que nossas decisões serão como uma reação explosiva e nós conseguiremos realizar todas as nossas expectativas.*

*No final, nossos átomos já experientes vão retornando a estado de menor energia, vamos envelhecendo, pois assim é a natureza. Os átomos que nos foram emprestados retornaram ao universo e o ciclo começara novamente.*

*Então, vamos aproveitar as oportunidades, não deixar de batalhar por nossos sonhos, ter fé, amar, compartilhar, viver intensamente.*

**NÓS NASCEMOS PARA TRANSFORMAR O MUNDO!**

**João Henrique Saska Romero**

## RESUMO

As propriedades luminescentes, assim como a luminescência com excitação por raios X (XEOL) dos compostos  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  foram comparadas. As amostras foram obtidas pelo método Pechini com diferentes concentrações de dopante, diferentes atmosferas (mistura verde, argônio ou estática de ar) e temperaturas de tratamento térmico das amostras.  $BaWO_4$  forma compostos de estrutura tetragonal tipo Scheelita pertencentes ao grupo espacial  $I4_1/a$ . A substituição de íons  $Ba^{2+}$  por íons  $Eu^{3+}$  fornece dados importantes sobre a estrutura e a microssimetria do íon lantanídeo na matriz. Uma alternativa de compensação de carga com a introdução de  $Eu^{3+}$  no retículo do  $BaWO_4$  é a codopagem  $Li^+/Eu^{3+}$ . Neste sistema, dois cátions  $Ba^{2+}$  são substituídos, gerando a compensação de carga, resultando em propriedades luminescentes únicas. As amostras  $BaWO_4$ ,  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  ( $x = 1, 3$  e  $5\%$  em mol) foram tratadas termicamente a  $700, 900$  e  $1100^\circ C$  e caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), índice de cor (CIE-Lab), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), espectroscopia de fotoluminescência (PL), espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL). As medidas XEOL foram realizadas no Instituto de Química Campus Araraquara. Todas as amostras apresentaram o mesmo perfil de difração, independentemente da concentração de dopante (máximo de  $10\%$ ,  $Eu^{3+}, Li^+$ ). A fase Scheelita (JCPDS-PDF nº 43-646) foi constatada. As exceções são as amostras  $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$  dopadas com  $1:1$  e  $3:3\%$ , tratadas a  $700$  e  $900^\circ C$ , que possuem baixa cristalinidade. Maiores tamanhos de cristalito foram obtidos com menores concentrações de dopante e alta temperatura de tratamento térmico ( $1100^\circ C$ ). O estudo das propriedades ópticas de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  indica que nos compostos  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ , o tipo de transição observada depende da concentração de dopante presente na matriz. Sob excitação do ânion tungstato ( $270\text{ nm}$ ,  $WO_4^{2-}$ ) nas amostras com menores concentrações de  $Eu^{3+}$  ( $1$  e  $3\%$ ) observa-se apenas a transição ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), indicando que a transferência de energia ( $WO_4^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ ) ocorre em sítios de alta simetria (sítios centrossimétricos). Para a amostra dopada com  $5\%$  em mol de dopante, todas as transições (0-J) são observadas, sendo a transição ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), a mais intensa, indicando que os íons  $Eu^{3+}$  devem ocupar sítios de baixa simetria, sem centro de inversão. As amostras com compensação de cargas ( $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ ) apresentam perfil espectral semelhante aos compostos  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ , entretanto, a emissão de sítios com alta simetria (centrossimétricos) foi observada apenas na amostra  $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$  ( $1:1\%$ ). Nas amostras  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  somente o composto dopado com  $5\%$  de dopante apresenta emissão quando excitado por feixes de raios X. Dessa forma, há uma relação direta entre as medidas obtidas nos espectros XEOL com o tipo de sítio contido nas amostras. É evidente que somente sítios de  $Eu^{3+}$  de baixa simetria são ativadores eficientes no processo de excitação com raios X. Seguindo essa premissa, para as amostras tratadas a  $1100^\circ C$ , somente  $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$   $1:1\%$  não deve apresentar emissão quando excitado por raios X. Porém, todas as amostras com compensação de cargas ( $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ ) apresentam XEOL, incluindo a amostra com pequena concentração de íons ativadores. A atmosfera de tratamento térmico também corrobora com a inserção de defeitos nos compostos obtidos. As atmosferas de mistura verde e argônio apresentaram maior número de defeitos comparada à atmosfera estática de ar, como resultado todas as amostras obtidas nas atmosferas de mistura verde e argônio são luminescentes quando excitadas por feixes de raios X.

## ABSTRACT

Luminescent properties, including X-ray excited optical luminescence (XEOL) of compounds  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  and  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  were compared. Samples were prepared by the Pechini method according to different dopand concentrations, different atmosphere (green mixture, argon and static air) and temperature during the thermal treatment of samples. Scheelite tetragonal structures of  $\text{BaWO}_4$  belongs to the space group  $I4_1/a$ . The  $\text{Eu}^{3+}$  substitutes for  $\text{Ba}^{2+}$  ions can provide important data on the structure and micro symmetry of lanthanide ions in the host lattice. An alternative way to charge compensation with the introduction of  $\text{Eu}^{3+}$  in the  $\text{BaWO}_4$  lattice is the co-doping with  $\text{Li}^+ / \text{Eu}^{3+}$ . In this system two  $\text{Ba}^{2+}$  cations were replaced, resulting in different luminescent properties. Samples of  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  and  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  ( $x = 1, 3$  and  $5$  mol%) and  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  (1:1, 3:3, 5:5 mol%) were thermally treated at 700, 900 and 1100 °C and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman scattering vibrational spectroscopy (RAMAN), infrared absorption vibrational spectroscopy of (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), color index, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), photoluminescence spectroscopy (PL), X-ray excited optical luminescence (XEOL). All samples showed the same X-ray diffraction profile, independently of the dopants concentration (maximum of 10 at.%,  $\text{Eu}^{3+} + \text{Li}^+$ ) where it was observed the  $\text{BaWO}_4$  scheelite phase (JCPDS-PDF n° 43-646). The exceptions are the samples  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  with 1,0:1,0 at.% and 3,0:3,0 at.%, treated at 700 and 900 °C, which presented low crystallinity. Greater crystallite size is achieved with smallest dopant concentration and highest thermal treatment temperature (700 to 1100 °C). The study of the optical properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  indicated that in,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  the kind of transition observed depends on the amount of dopant presents in the host. Exciting the  $(\text{WO}_4^{2-})$  group at low  $\text{Eu}^{3+}$  concentration, (1.0 and 3.0 at.%) one can only observe the (0-1) transition, indicating that the transference  $(\text{WO}_4^{2-}) \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  occurs in sites with high symmetry (center-symmetric). The sample containing 5.0 at.% all (0-J) transitions were observed, being the (0-2) the most intense one, indicating that the  $\text{Eu}^{3+}$  ions should outstand in sites with low symmetry, without inversion center. The co-doped samples present a behavior similar to the  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  samples, however, the emission sites with high symmetry (center-symmetric) is only observed in samples with lower dopand concentration, that is,  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  (1,0;1,0 at.%). In  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  samples treated at 1100°C the only compound that presented XEOL signal was the one which contains 5.0 at.% of dopant. Therefore, there is a direct relation between the XEOL measurements with the kind of  $\text{Eu}^{3+}$  sites contained in the samples. Only  $\text{Eu}^{3+}$  ions in low symmetry sites are effective activators in the luminescence process excited by X-rays. Following this premise, for samples treated at 1100°C, only  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  1,0;1,0 at.% will not exhibit XEOL signal. However, all the co-doped compounds presented XEOL, including the one with lowest activators concentration. The atmosphere for heat treatment also confirms the insertion of defects in the obtained compounds. The green mixture and argon atmosphere present a higher number of defects compared to static atmosphere of air, as a result all samples obtained in atmospheres of green mixture and argon are luminescent when excited by X-ray beams.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1.</b> Estrutura tetragonal, característica do BaWO <sub>4</sub> .....	20
<b>Figura 2.</b> Comparação do número de publicações das matrizes BaWO <sub>4</sub> e PbWO <sub>4</sub> no período 1910-2012.....	24
<b>Figura 3.</b> Etapas de calcinação na preparação das amostras de BaWO <sub>4</sub> pelo método Pechini.....	27
<b>Figura 4.</b> Fluxograma de obtenção dos tungstatos de bário nominalmente puros.....	27
<b>Figura 5.</b> Fluxograma da obtenção do tungstato de bário contendo 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	28
<b>Figura 6.</b> Sistema utilizado na preparação de tungstato de bário nominalmente puro (BaWO <sub>4</sub> ) ou dopado com Eu <sup>3+</sup> (BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> ) em atmosfera de mistura verde ou argônio. Caminho do sistema: (a) cilindro de mistura verde ou argônio. (b) borbulhador de segurança contendo mercúrio (regulador de pressão); (c) da direita para a esquerda: (1) frasco de segurança, (2) frasco lavador contendo solução ácida de V <sup>2+</sup> e amálgama de zinco para retirada de traços de O <sub>2(g)</sub> , (3) frasco lavador contendo solução saturada de Ba(OH) <sub>2</sub> para retirada de traços de CO <sub>2(g)</sub> , (4) frasco de segurança, (5) torre de secagem contendo óxido de cálcio, (6) frasco indicador contendo sílica gel; (d) forno tubular.....	29
<b>Figura 7.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente puras em função da temperatura de tratamento térmico tratadas em atmosfera estática de ar.....	33
<b>Figura 8.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente puras em função das diferentes atmosferas de tratamento térmico empregadas tratadas a 1100°C.....	34
<b>Figura 9.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> ....	35
<b>Figura 10.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 3% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	36
<b>Figura 11.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> dopadas com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde.....	36
<b>Figura 12.</b> Largura a meia altura (FWHM) da reflexão do plano (112) dos XRD dos pós Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico tratados a 1100°C.....	38
<b>Figura 13.</b> Difratomogramas de raios X das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> , Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> dopadas com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar.....	41
<b>Figura 14.</b> Largura a meia altura (FWHM) dos pós Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas), Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> (compensando cargas com íons Eu <sup>3+</sup> ) e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (compensando cargas com íons Li <sup>+</sup> ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100°C em atmosfera estática de ar.....	42

<b>Figura 15.</b> Espectros RAMAN das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 700, 900 e 1100°C.....	45
<b>Figura 16.</b> Espectros RAMAN das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) dopadas com 1, 3 e 5% de íons Eu <sup>3+</sup> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar.....	47
<b>Figura 17.</b> Espectros RAMAN das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	50
<b>Figura 18.</b> Largura a meia altura (FWHM) da região compreendida entre 330-360 cm <sup>-1</sup> (bandas de deformação angular) dos pós Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com diferentes concentrações em mol de Eu <sup>3+</sup> (1,3 e 5%).....	51
<b>Figura 19.</b> Espectros RAMAN das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> , Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar dopadas com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	52
<b>Figura 20.</b> Largura a meia altura (FWHM) da região compreendida entre 330-360 cm <sup>-1</sup> (bandas de deformação angular) das amostras dos pós Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas), Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> (compensando cargas com íons Eu <sup>3+</sup> ) e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (compensando cargas com íons Li <sup>+</sup> ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100° C em atmosfera estática de ar.....	53
<b>Figura 21.</b> Espectros FTIR das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 700, 900 e 1100°C em atmosfera estática de ar.....	55
<b>Figura 22.</b> Espectros FTIR das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde.....	56
<b>Figura 23.</b> Espectros FTIR das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 1100°C em atmosfera de ar (estática ou dinâmica).....	57
<b>Figura 24.</b> Espectros FTIR das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	59
<b>Figura 25.</b> Espectros FTIR das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	61
<b>Figura 26.</b> Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de BaWO <sub>4</sub> nominalmente pura e dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> tratadas a 1100°C (sem compensação de cargas e atmosfera estática de ar).....	62
<b>Figura 27.</b> Espectros FTIR das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> dopadas com 5% em mol de íons Eu <sup>3+</sup> tratadas a 1100°C em atmosfera de ar (estática e dinâmica).....	65
<b>Figura 28.</b> Espectros FTIR das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> , Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	66
<b>Figura 29.</b> Espectros FTIR das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> , Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar dopadas com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	66

<b>Figura 30.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> nominalmente pura com tratamento térmico em atmosfera estática de ar a 1100°C.....	67
<b>Figura 31.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> 1% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera estática de ar) a 1100°C.....	68
<b>Figura 32.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera estática de ar) a 1100°C.....	68
<b>Figura 33.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera de argônio) a 1100°C.....	69
<b>Figura 34.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera mistura verde) a 1100°C.....	69
<b>Figura 35.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> ,Li <sup>+</sup> 5:5% (com compensação de cargas com íons Li <sup>+</sup> obtida em atmosfera estática de ar) a 1100°C.....	69
<b>Figura 36.</b> Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> 5% (com compensação de cargas apenas entre íons Ba <sup>2+</sup> e íons Eu <sup>3+</sup> obtida em atmosfera estática de ar) a 1100°C.....	70
<b>Figura 37.</b> Espectros DRS das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	71
<b>Figura 38.</b> Espectro de absorção na região UV-VIS, das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> calculados a partir dos espectros de XRS pelo método de Kubelka-Munk descrito na seção 3.5.5.....	72
<b>Figura 39.</b> Valores de bandgap (E <sub>g</sub> ) dos pós Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico a 1100° C.....	73
<b>Figura 40.</b> (a) diagrama banda de valência (BV) → banda de condução (BC) sem a presença de níveis localizados. (b) diagrama banda de valência (BV) → banda de condução (BC) com a representação dos níveis profundos (relacionados ao grupo WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) e níveis rasos (relacionados ao grupo BaO <sub>8</sub> ).....	75
<b>Figura 41.</b> Espectros DRS das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> , Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar dopadas 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	76
<b>Figura 42.</b> Valores de bandgap (E <sub>g</sub> ) dos pós Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas), Ba <sub>1-3x</sub> Eu <sub>2x</sub> WO <sub>4</sub> (compensando cargas com íons Eu <sup>3+</sup> ) e Ba <sub>1-2x</sub> Eu <sub>x</sub> Li <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (compensando cargas com íons Li <sup>+</sup> ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100°C em atmosfera estática de ar.....	77

<b>Figura 43.</b> Funções tristímulo padrões x, y e z do observador padrão a 2 ou 10° definido pela CIE. As curvas indicam as quantidades relativas das três luzes primária vermelha (x), verde (y) e azul(z).....	78
<b>Figura 44.</b> Diagrama de cor (cromaticidade a* e b*) das amostras puras e dopadas de BaWO <sub>4</sub> 1,3 e 5,0% em mol de Eu <sup>3+</sup> , tratadas a 700, 900 e 1100°C.....	79
<b>Figura 45.</b> Diagrama de cor (brilho L*) das amostras puras e dopadas de BaWO <sub>4</sub> 1,3 e 5,0% em mol de Eu <sup>3+</sup> , tratadas a 700, 900 e 1100°C.....	80
<b>Figura 46.</b> Diagrama de cor (cromaticidade a* e b*) das amostras codopadas de BaWO <sub>4</sub> 1:1, 3:3 e 5:5,0% em mol de Eu <sup>3+</sup> ,Li <sup>+</sup> , tratadas a 700, 900 e 1100°C.....	81
<b>Figura 47.</b> Diagrama de cor (brilho L*) das amostras puras e dopadas de BaWO <sub>4</sub> 1,3 e 5,0% em mol de Eu <sup>3+</sup> , tratadas a 700, 900 e 1100°C.....	81
<b>Figura 48.</b> Diagrama de níveis de energia do Eu <sup>3+</sup> .....	83
<b>Figura 49.</b> Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$ nm) à temperatura ambiente das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	84
<b>Figura 50.</b> Espectros de emissão das amostras à temperatura ambiente de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> : ( $\lambda_{ex} = 270$ nm).....	85
<b>Figura 51.</b> Espectros de emissão das amostras à temperatura ambiente de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> : ( $\lambda_{ex} = 394$ nm).....	86
<b>Figura 52.</b> Intensidade de emissão integrada da transição <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex} = 270$ nm) e ( $\lambda_{ex} = 394$ nm).....	88
<b>Figura 53.</b> Espectros de emissão a 78K ( $\lambda_{ex} = 270$ nm) das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	89
<b>Figura 54.</b> Espectros de emissão a 78K ( $\lambda_{ex} = 394$ nm) das amostras de Ba <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> WO <sub>4</sub> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	90
<b>Figura 55.</b> Espectro de emissão a 78 K ( $\lambda_{ex} = 325$ nm) da amostra BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (sem compensação de cargas) tratada a 1100°C dopada com 5% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	91
<b>Figura 56.</b> Espectros de emissão a 78 K ( $\lambda_{ex} = 325$ nm) das amostras BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (sem compensação de cargas) tratada a 1100°C dopadas com 1 e 3 % em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	92
<b>Figura 57.</b> Espectros de excitação à temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 612$ nm) das amostras de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> .....	93
<b>Figura 58.</b> Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de BaWO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex} = 270$ nm).....	94



<b>Figura 59.</b> Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (sem compensação de cargas) tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ).....	95
<b>Figura 60.</b> Intensidade de emissão integrada da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ das amostras de $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (sem compensação de cargas) tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ : a) ( $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ ). b) ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ).....	97
<b>Figura 61.</b> Espectros de excitação realizados a temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ ) das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ .....	98
<b>Figura 62.</b> Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ ( $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ ).....	99
<b>Figura 63.</b> Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ).....	99
<b>Figura 64.</b> Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ (sem compensação de cargas) tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de íons $\text{Eu}^{3+}$ .....	102
<b>Figura 65.</b> Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{Li}_x\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar dopadas com 5% em mol de íons $\text{Eu}^{3+}$ .....	102
<b>Figura 66.</b> Espectros XEOL das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ (sem compensação de cargas) tratadas a $1100^\circ\text{C}$ .....	105
<b>Figura 67.</b> Espectros XEOL das amostras de $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (sem compensação de cargas) tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente, argônio e mistura verde dopadas: com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ . dopadas com 1, 3 e 5% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ .....	106
<b>Figura 68.</b> Espectros XEOL das amostras de $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (sem compensação de cargas) tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera ambiente, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ .....	107
<b>Figura 69.</b> Espectros XEOL das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar com 1% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ .....	109
<b>Figura 70.</b> Espectros XEOL das amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ tratadas a $1100^\circ\text{C}$ em atmosfera estática de ar com 5% em mol de $\text{Eu}^{3+}$ .....	109

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir dos XRD dos pós $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico obtidos a $1100^\circ C$ .....	39
<b>Tabela 2.</b> Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir dos XRD dos pós $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico obtidos a $900^\circ C$ .....	39
<b>Tabela 3.</b> Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir dos XRD dos pós $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico obtidos a $700^\circ C$ .....	39
<b>Tabela 4.</b> Valores de tamanho médio de cristalito dos pós $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sem compensação de cargas), $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$ (compensando cargas com íons $Eu^{3+}$ ) e $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ (compensando cargas com íons $Li^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a $1100^\circ C$ em atmosfera estática de ar.....	42
<b>Tabela 5.</b> Valores de tamanho médio de cristalito dos pós $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sem compensação de cargas), $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$ (compensando cargas com íons $Eu^{3+}$ ) e $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ (compensando cargas com íons $Li^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a $900^\circ C$ em atmosfera estática de ar.....	43
<b>Tabela 6.</b> Valores de tamanho médio de cristalito dos pós $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sem compensação de cargas), e $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ (compensando cargas com íons $Li^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a $700^\circ C$ em atmosfera estática de ar.....	43
<b>Tabela 7.</b> Modos ativos, atribuições e regiões de vibrações ( $cm^{-1}$ ) no Raman para tungstatos do grupo scheelita, de acordo com a literatura.....	48
<b>Tabela 8.</b> Atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de $BaWO_4$ nominalmente puras e dopadas com 5% em mol de $Eu^{3+}$ obtidas em diferentes temperaturas.....	64
<b>Tabela 9.</b> Comparação dos valores de bandgap obtidos para as amostras puras e dopadas com tratamento térmico em atmosfera estática e dinâmica de ar.....	75
<b>Tabela 10.</b> Valores de decaimento ( $\tau$ em ms) obtidos das amostras de $BaWO_4:Eu^{3+}$ e $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$ obtidas a $1100^\circ C$ .....	103

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>19</b>
1.1. Fotoluminescência dos tungstatos tipo $AWO_4$ (A = Ca, Sr, Ba ou Pb).....	19
1.2. Levantamento bibliográfico da matriz $BaWO_4$ .....	19
<b>2. Objetivo .....</b>	<b>23</b>
<b>3. Experimental.....</b>	<b>24</b>
3.1. Obtenção do citrato de tungstênio .....	24
3.2. Obtenção dos citratos de bário e európio.....	25
3.3. Obtenção do citrato de lítio .....	25
3.4. Obtenção de $BaWO_4$ nominalmente puro, $BaWO_4:Eu^{3+}$ , $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$ .....	26
3.5. Caracterizações .....	29
3.5.1 Difração de raios X (XRD) .....	29
3.5.2 Espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN) .....	30
3.5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) . .....	30
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	30
3.5.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	30
3.5.6 Índice de cor .....	31
3.5.7 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação UV (PL) .....	31
3.5.8 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) .....	32
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>32</b>
4.1. Difração de raios X (XRD).....	32
4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN) .....	44
4.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) .....	53
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) .....	67
4.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS) .....	70
4.6. Índice de cor .....	78
4.7. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação UV (PL).....	82
4.8. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).....	104
<b>5. Conclusão/Perspectivas.....</b>	<b>110</b>
<b>Referências .....</b>	<b>112</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>116</b>
<b>Apêndices.....</b>	<b>118</b>

## 1. Introdução

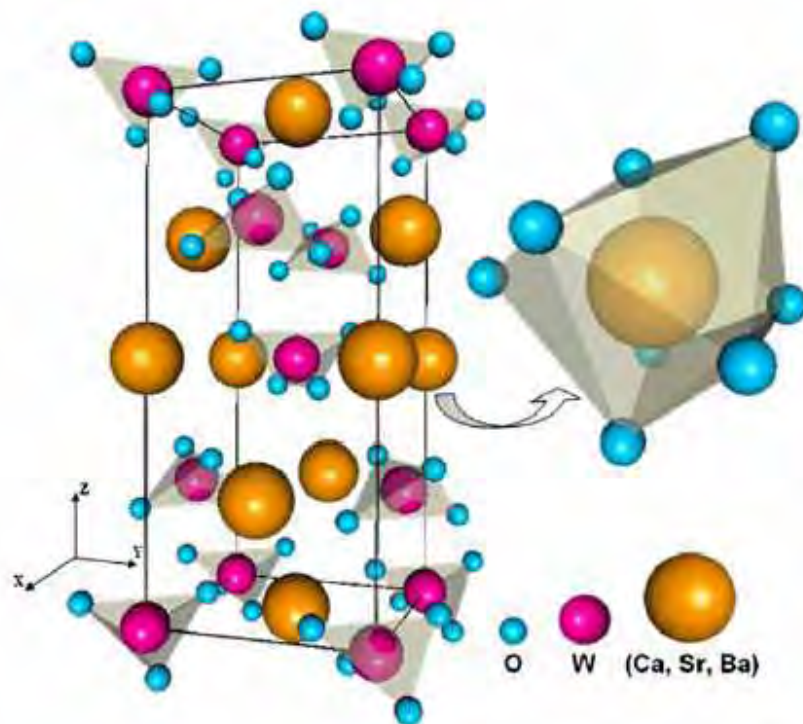
### 1.1. Fotoluminescência dos tungstatos tipo $\text{AWO}_4$ (A = Ca, Sr, Ba ou Pb)

Os tungstatos do tipo  $\text{MWO}_4$  (M = Ca, Sr, Ba, Pb ou Cd), Figura 1, são extensamente estudados devido as suas excelentes propriedades ópticas para aplicações tecnológicas tais como: fibras ópticas, catálise, lasers, amplificadores e detectores de radiação ionizante (ZHURAVLEV, 2011). Formam compostos de estrutura tetragonal do tipo Scheelita pertencentes ao grupo espacial  $I4_1/a$  (CAVALCANTE, 2009). Nesta fase, os átomos de tungstênio, conhecidos como formadores de rede, são envolvidos por quatro átomos de oxigênio equidistantes, dando origem a uma configuração tetraédrica e os átomos dos metais divalentes, conhecidos como modificadores de rede, são envolvidos nas duas primeiras vizinhanças por oito átomos de oxigênio em uma configuração pseudo-cúbica, de modo que a cela primitiva apresenta duas fórmulas unitárias do composto (LIMA, 2007).

Estes compostos possibilitam a obtenção de diversas estruturas, uma vez que podem incorporar diferentes cátions na matriz, incluindo combinações e soluções sólidas com metais alcalinos (SIQUEIRA, 2011) e terras raras (PARK, 2008). O resultado é um enorme campo de propriedades químicas e espectroscópicas únicas.

Outro fator a destacar é o número de condições experimentais para a preparação de inúmeras morfologias: esferas (PAN, 2012), nanopartículas (THONGTEM, 2008), filmes (PONTES, 2003), entre outras (BARROS, 2012). As diferentes formas e tamanhos de partículas obtidas podem apresentar propriedades ópticas distintas, despertando a atenção para diferentes aplicações como citado anteriormente.

**Figura 1.** Estrutura tetragonal, característica do BaWO<sub>4</sub>.



**Fonte:** BARROS, L. S., et al. Synthesis and photoluminescent behavior of Eu<sup>3+</sup>-doped alkaline-earth tungstates, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, p.635-640, 2012.

BLASSE e SCHIPPER (1974) estudaram a luminescência do tungstato de bário. A síntese desse material foi realizada por meio de reação de estado sólido, do BaCO<sub>3</sub>, e WO<sub>3</sub>, tratados entre 850 e 1100° C. O estudo da propriedade luminescente foi feito em função do comprimento de onda de excitação e da temperatura de tratamento térmico. As amostras do BaWO<sub>4</sub> foram estudadas na temperatura do hélio líquido (-268°C). As amostras de tungstato de bário, excitadas com comprimento de onda de 255 nm, apresentaram emissão verde, enquanto que as amostras excitadas com o comprimento de onda de 245 nm apresentaram emissão azul. Foi feito também o estudo do CaWO<sub>4</sub>, mas só se constatou a emissão azul.

O estudo feito por BLISTANOV et al. (1982) mostra que os espectros de luminescência de tungstatos divalentes (Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, etc) contêm duas bandas largas. Uma delas é verde, com comprimento de onda máximo entre 520-530 nm, cuja posição independe do tipo de cátion divalente; e a outra banda é a azul, sendo que sua posição

depende significativamente do tipo de cátion e é deslocada na escala espectral do azul-verde.

Entre as teorias existentes para explicar o fenômeno da fotoluminescência pode-se citar: a transferência de carga do ânion  $\text{WO}_4^{2-}$ , distorções dos tetraedros provocando mudanças nos valores dos ângulos de ligação ou no comprimento de ligação W-O (Efeito Jahn-Teller) e transições radiativas relacionadas a defeitos pontuais (SIQUEIRA, 2010). Há um consenso entre os autores, de que todos atribuem a banda de emissão azul/verde (400 - 440 nm) às transições de transferência de carga no interior dos grupos tetraedros dos tungstatos (HUANG, 2008), ou seja, quando um ânion é excitado por radiação ultravioleta (UV) ocorre a absorção da radiação que resulta na transferência de carga do orbital 2p do oxigênio ao orbital 5d do íon  $\text{W}^{6+}$ .

Com relação à banda de emissão verde há várias propostas para explicar esse fenômeno. Vários trabalhos na literatura enfatizam sobre a emissão fotoluminescente verde do tungstato de bário. A origem desta propriedade física tem sido atribuída aos centros de defeitos de oxigênio intersticial. KORZHIK et al. 2008, concluiu que a emissão verde surge do ( $\text{WO}_3$  + centro F). LIMA et al. 2007, explicou que a desordem na estrutura é uma condição importante para a ocorrência de luminescência intensa e ampla. No entanto, diferentes formas de preparo de tungstatos poderiam ser consideradas (CAVALCANTE et al., 2009). Outros autores atribuem a luminescência dos tungstatos às vacâncias de oxigênio (LAGUTA, 2003) (LIU, 2002). No presente trabalho utilizou-se o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini.

O método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini (SPRAGUE...1967), vem sendo utilizado com sucesso na obtenção de óxidos multicomponentes semicondutores. O método dos precursores poliméricos pode evitar dois grandes problemas: longo caminho de difusão e impurezas, que ocorrem em outros processos de síntese de pós. Outras vantagens são a reprodutibilidade, e bom controle estequiométrico. Uma desvantagem deste método é a alta quantidade de matéria orgânica presente, gerando perda de massa e a liberação de elevada quantidade de energia, o que pode levar à formação de agregados.

A dopagem da matriz  $\text{BaWO}_4$  com íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ , etc.) pode corroborar com diferentes propriedades luminescentes. O íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem uma característica adicional aos demais, que devido à natureza de suas transições

intraconfiguracionais ( $4f^6 \rightarrow 4f^6$ ) pode ser utilizado como uma sonda espectroscópica para determinação de estruturas locais. É bem estabelecido que as características luminescentes do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são levemente influenciadas pelos ligantes da matriz, pois suas transições envolvem uma redistribuição dos elétrons dentro dos subníveis 4f. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (transição hipersensível) é somente permitida quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão em um sítio de simetria sem centro de inversão ao passo que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (dipolo magnético) é observada independentemente do sítio ocupado pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Nesse trabalho, tem-se o objetivo de comparar as propriedades de fotoluminescência, bem como as características de luminescência com excitação por raios X (XEOL) do  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  preparados pelo método Pechini em função da concentração dos dopantes, da atmosfera de tratamento térmico e da temperatura de obtenção da fase. A substituição de um íon divalente,  $\text{Ba}^{2+}$ , por um íon trivalente,  $\text{Eu}^{3+}$ , pode gerar a formação de estados localizados entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) que podem ser fundamentais nas propriedades luminescentes com excitação UV e por raios X. Na literatura observa-se grande destaque para  $\text{PbWO}_4$ , porém o  $\text{Pb}^{2+}$  apresenta como desvantagens a volatilidade e a toxicidade. Outra possibilidade é a codopagem do  $\text{BaWO}_4$  com  $\text{Eu}^{3+}/\text{Li}^+$ , para fins de compensação de carga, que pode alterar as propriedades espectroscópicas do material e resultar numa possível intensificação da emissão do composto. A espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL) pode contribuir na investigação da natureza do sítio ocupado pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$  e dessa forma contribuir com as investigações do efeito de compensação de cargas e sua influência nos processos de excitação e emissão nas matrizes  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ .

No caso da matriz de estudo  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , outro fator deve ser analisado, a dopagem de íons heterovalentes. O efeito da desordem estrutural nas propriedades luminescentes de um material emissor é bastante comum. Em particular, dopantes heterovalentes, tais como  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  ocasionam vacâncias de cátions e distorções significativas nos tetraedros perto das vacâncias (PARK, 2008). O tratamento térmico em diferentes atmosferas também pode gerar mudanças na célula unitária principalmente em relação à acomodação dos átomos de oxigênio influenciando a simetria do sítio de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupado no retículo.

## 1.2. Levantamento bibliográfico da matriz BaWO<sub>4</sub>

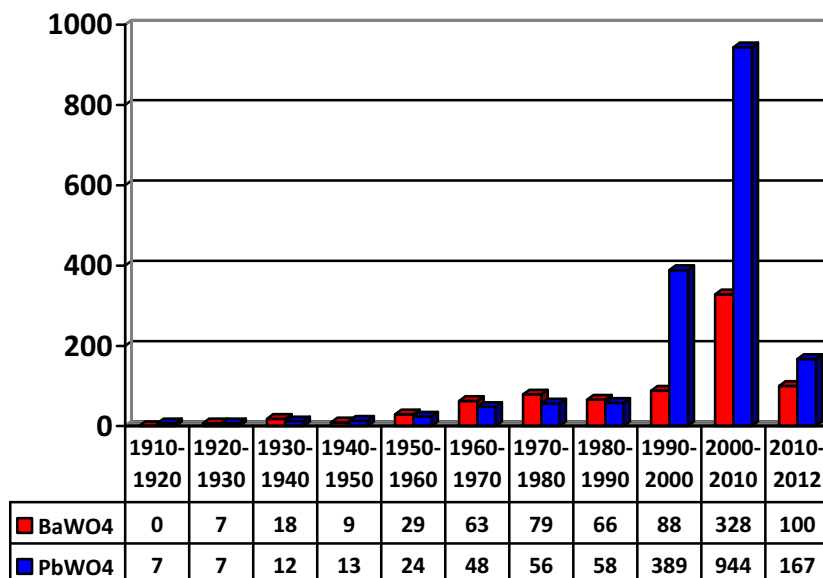
Um levantamento bibliográfico foi realizado na base de dados Scifinder® com a palavra chave BaWO<sub>4</sub>. Na Figura 2 está o número de publicações referente ao período de 1920 a 2012.

O primeiro artigo a mencionar a matriz BaWO<sub>4</sub> foi publicado por SMITH, 1922 com o título *The sodium tungstates* na revista *Chemical Society*. O segundo e terceiro artigo sobre a estrutura BaWO<sub>4</sub> foi publicado apenas cinco anos mais tarde no ano de 1927. BOISSEVAIN, 1928 e colaboradores publicaram o artigo *Luminescence excited by X-rays in colloidal alkaline earth salts* e observaram que a matriz BaWO<sub>4</sub> não apresentava emissão com excitação por raios X. Esse resultado também foi obtido por LECOQ et al (2006) e até hoje a comunidade acadêmica busca as respostas para esse fenômeno, pois CaWO<sub>4</sub> é um ótimo composto luminescente quando excitado por raios X (BLASSE, 1994).

A primeira proposta para a estrutura cristalina do BaWO<sub>4</sub> ocorreu em 1929 (NAVARRO et al, 1929). Três anos mais tarde uma nova proposta para a estrutura que seria um prisma de base quadrada com grupo espacial C4h3 (JIMENEZ, 1932). Como discutido no tópico anterior a estrutura do BaWO<sub>4</sub> é tetragonal com grupo espacial I4<sub>1/a</sub>. Apenas em 1946 foi publicado o difratograma coerente ao composto BaWO<sub>4</sub>. Na década de 40, Sillen e Nylander estudaram as posições dos átomos de oxigênios nos tungstatos e molibdatos com estrutura scheelita (SILLEN et al, 1942). SCHOLDER, 1955 pesquisou vários tungstatos e presenciou a existência de diferentes números de oxidação aos íons tungstênio (W<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup> e W<sup>6+</sup>). Nas décadas de 70 e 80 a luminescência dos tungstatos despertou a atenção da comunidade científica, porém BaWO<sub>4</sub> não apresentou resultados satisfatórios quando excitado por raios X perdendo espaço para o PbWO<sub>4</sub> que apresentou excelentes resultados (LAGUTA, 2008). Dessa forma, nos anos 2000 a matriz BaWO<sub>4</sub> recebeu novo enfoque para a aplicação de lasers monocromáticos (IVLEVA et al, 2007).



**Figura 2.** Comparação do número de publicações das matrizes BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub> no período 1910-2012.



## 2. Objetivo

Obter, caracterizar e estudar os efeitos da compensação de cargas nos parâmetros de luminescência utilizando radiações eletromagnéticas na região ultravioleta (UV) e na região dos raios X dos compostos BaWO<sub>4</sub>, Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (sem compensar cargas), Ba<sub>1-3x</sub>Eu<sub>2x</sub>WO<sub>4</sub> (com compensação de cargas apenas entre íons bário e európio) e Ba<sub>1-2x</sub>Eu<sub>x</sub>Li<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (com compensação de cargas com íons Li<sup>+</sup>) com tratamento térmico em diferentes temperaturas (700, 900 e 1100°C) e atmosferas estática de ar (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), Mistura Verde (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 3/97%) e Argônio (Ar) a partir das técnicas: difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional de espalhamento Raman (RAMAN), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), índice de cor (CIE-Lab), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação UV (PL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).

### 3. Experimental

#### 3.1 Obtenção do citrato de tungstênio

De acordo com o método industrial para solubilizar  $WO_3$  é necessário fundi-lo com hidróxido de sódio em um cadinho de ferro visto que ele é insolúvel em meio ácido. Neste trabalho,  $WO_3$  foi dissolvido em meio básico (hidróxido de amônio). Em um béquer foi adicionado óxido de tungstênio (estequiometricamente calculado), hidróxido de amônio e água destilada. A mistura obtida foi colocada sob aquecimento e agitação em agitador magnético, (o aquecimento e a agitação foram mantidos até a obtenção da solução de tungstato de amônio). Paralelamente, em outro béquer foi preparada uma solução de ácido cítrico, obedecendo à relação molar de 1:3 metal ( $W^{6+}$ ):ácido cítrico. A solução de ácido cítrico foi adicionada à solução inicial de  $W^{6+}$  e a solução resultante foi mantida em agitação por 30 minutos. Em seguida, foi adicionada a esta mistura homogênea etilenoglicol, obedecendo a relação de 1:16 metal ( $W^{6+}$ ):etilenoglicol. Posteriormente, a concentração de  $W^{6+}$  na solução (m/m) foi determinada por gravimetria.

#### 3.2 Obtenção dos citratos de bário e európio

Em um béquer adicionou-se quantidades estequiométricas do óxido de európio, ácido nítrico e água. A mistura obtida foi colocada sob aquecimento e agitação em agitador magnético (o aquecimento e a agitação foram mantidos até a obtenção das soluções de nitrato de európio). Para a preparação da solução de  $Ba(NO_3)_2$ , nitrato de bário sólido foi dissolvido em água. Paralelamente, em outro béquer, foi preparada uma solução de ácido cítrico, obedecendo à relação de mols de 1:3 metal ( $Ba^{2+}$  ou  $Eu^{3+}$ ):ácido cítrico. A solução de ácido cítrico foi adicionada à solução inicial de nitrato de bário ou de európio e a solução resultante foi mantida em agitação por 30 minutos. Em seguida foi adicionada a esta solução homogênea etilenoglicol, obedecendo a relação de 1:16 metal ( $Ba^{2+}$  ou  $Eu^{3+}$ ):etilenoglicol. Posteriormente, a concentração de  $Ba^{2+}$  na solução (m/m) foi determinada por gravimetria e no caso dos íons  $Eu^{3+}$  por titulação direta por complexometria com EDTA (ácido etilenodiamintetracético).

### 3.3 Obtenção do citrato de lítio

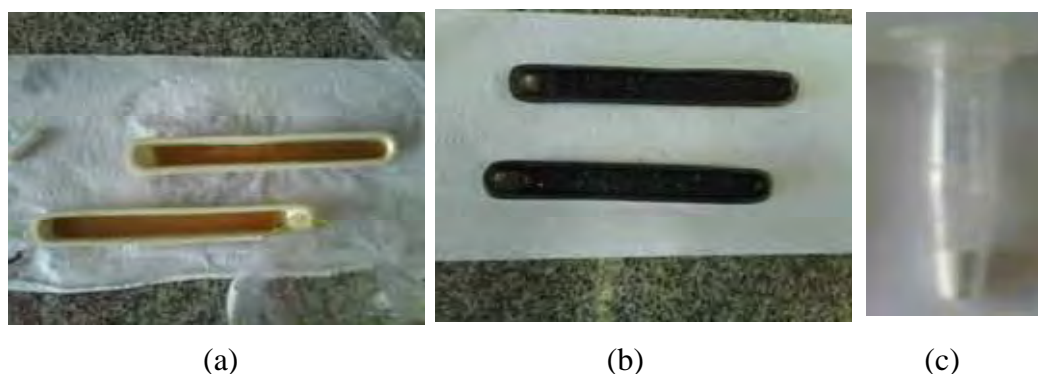
Em um béquer adicionou-se quantidades estequiométricas do nitrato de lítio, e água. A mistura obtida foi colocada sob aquecimento e agitação em agitador magnético (o aquecimento e a agitação foram mantidos até a obtenção das soluções de nitrato de lítio). Paralelamente, em outro béquer, foi preparada uma solução de ácido cítrico, obedecendo à relação de mols de 1:3 metal ( $\text{Li}^+$ ):ácido cítrico. A solução de ácido cítrico foi adicionada à solução inicial de nitrato de lítio e a solução resultante foi mantida em agitação por 30 minutos. Em seguida foi adicionada a esta mistura homogênea etilenoglicol, obedecendo a relação de 1:16 metal ( $\text{Li}^+$ ):etilenoglicol. Posteriormente, a concentração de  $\text{Li}^+$  na solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ) foi determinada por fotometria de chama.

### 3.4 Obtenção de $\text{BaWO}_4$ nominalmente puro, $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$

A síntese das resinas poliméricas para a obtenção dos compostos  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  foi realizada após a preparação dos citrato de tungstênio, bário, európio e lítio pelo método dos precursores poliméricos (conhecido também como método Pechini modificado).

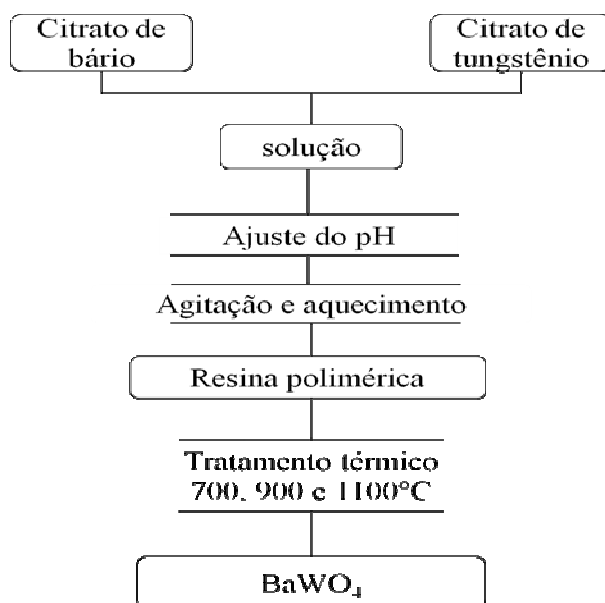
Inicialmente, as soluções de citrato dos respectivos íons, em quantidades previamente calculadas para a formação dos compostos  $\text{BaWO}_4$  ou  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ , foram misturadas e o pH foi ajustado para pH neutro, ou seja,  $\text{pH} = 7$ . Após o acerto do pH com solução 0,1 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a solução obtida foi aquecida sob agitação constante a  $100^\circ\text{C}$ , até a redução do volume da solução à metade resultando na obtenção de uma resina polimérica límpida e viscosa (Figura 3a). A resina polimérica obtida foi calcinada em forno tubular a  $300^\circ\text{C}$  por 2 horas em atmosfera estática de ar ou argônio ou mistura verde. Esta calcinação decompõe parcialmente o material, liberando gases e originando uma resina semicarbonizada, de aspecto expandido, esponjoso e frágil (Figura 3b). A seguir, este material foi triturado em almofariz e calcinado em forno tubular em diferentes temperaturas ( $700$ ,  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$ ) por 4 horas (atmosfera estática de ar, ou atmosfera de argônio ou atmosfera de mistura verde  $\text{H}_2/\text{N}_2$  [3/97%]), a uma taxa de aquecimento de  $15^\circ\text{C min}^{-1}$ , obtendo como produtos o tungstato de bário nominalmente puro e os tungstatos de bário dopados com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 3c). O mesmo procedimento experimental foi realizado para as amostras codopadas com íons  $\text{Li}^+$ , ou seja,  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ .

**Figura 3.** Etapas de calcinação na preparação das amostras de  $\text{BaWO}_4$  pelo método Pechini.

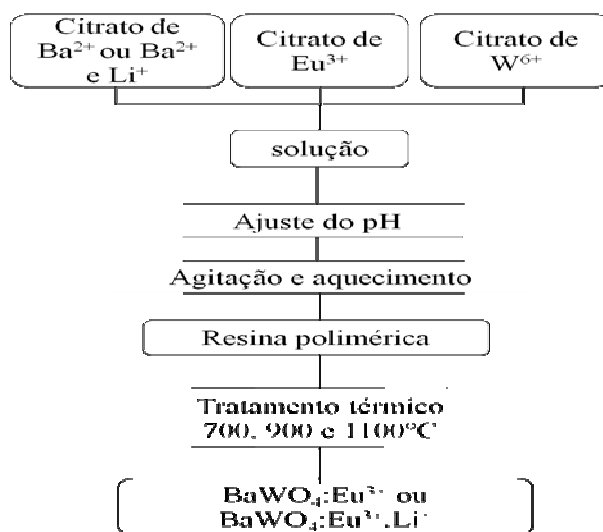


A preparação dos compostos  $\text{BaWO}_4$  nominalmente puro e dos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  está representada nas Figuras 4 e 5. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (XRD), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia vibracional de espalhamento Raman (RAMAN), espectroscopia de reflectância difusa (DRS), espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região ultravioleta do espectro eletromagnético (PL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e índices de cor (CIE-Lab).

**Figura 4.** Fluxograma de obtenção dos tungstatos de bário nominalmente puros.

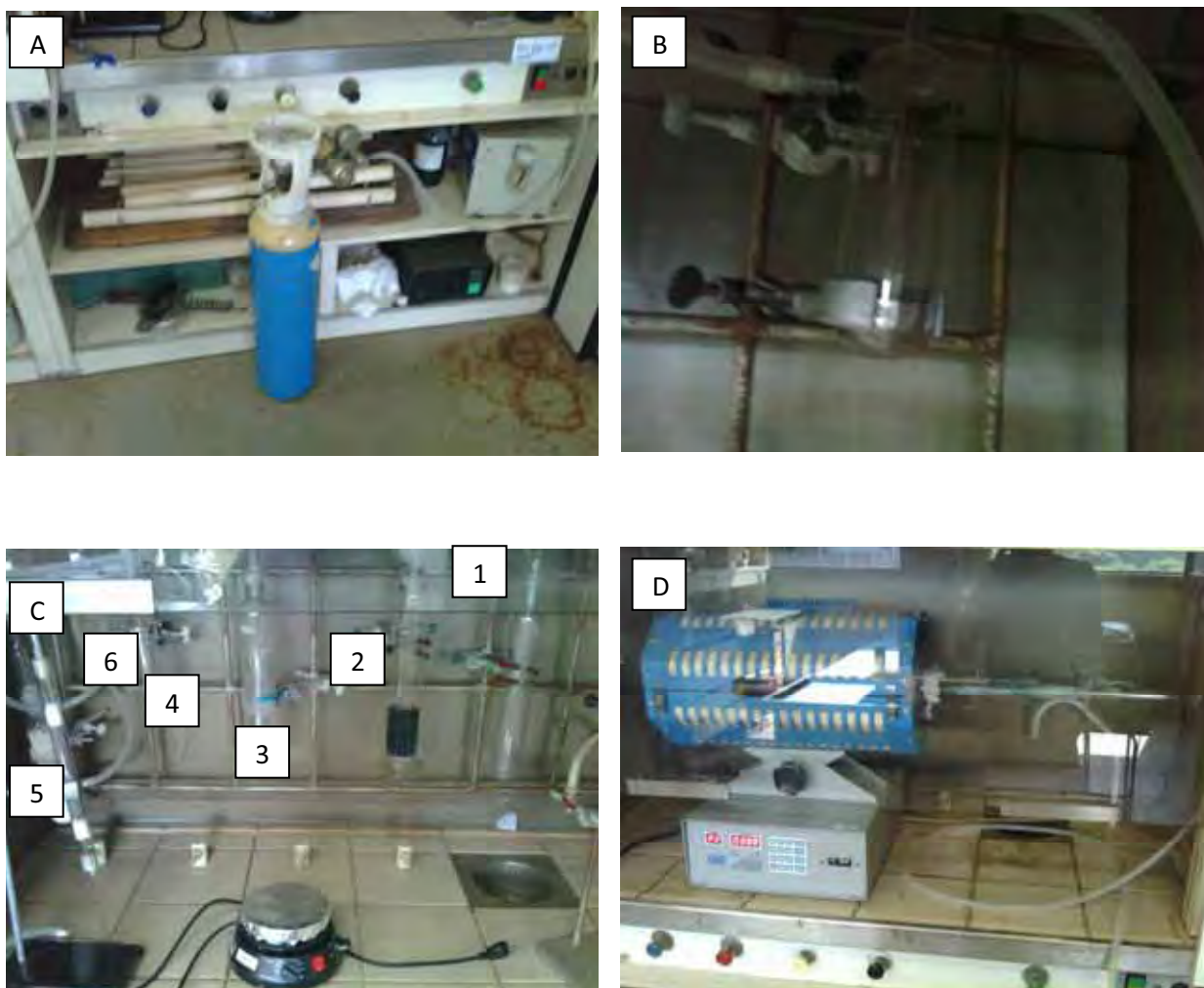


**Figura 5.** Fluxograma da obtenção do tungstato de bário contendo 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



O sistema utilizado para atmosfera mistura verde ou argônio está na Figura 6.

**Figura 6.** Sistema utilizado na preparação de tungstato de bário nominalmente puro ( $\text{BaWO}_4$ ) ou dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) em atmosfera de mistura verde ou argônio. Caminho do sistema: (a) cilindro de mistura verde ou argônio. (b) borbulhador de segurança contendo mercúrio (regulador de pressão); (c) da direita para a esquerda: (1) frasco de segurança, (2) frasco lavador contendo solução ácida de  $\text{V}^{2+}$  e amálgama de zinco para retirada de traços de  $\text{O}_{2(g)}$ , (3) frasco lavador contendo solução saturada de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  para retirada de traços de  $\text{CO}_{2(g)}$ , (4) frasco de segurança, (5) torre de secagem contendo óxido de cálcio, (6) frasco indicador contendo sílica gel; (d) forno tubular.



### 3.5 Caracterizações

#### 3.5.1 Difração de raios X (XRD)

As amostras puras e dopadas foram caracterizadas por difratometria de raios X em difratômetro SIEMMENS com anodo de cobre rotatório utilizando radiação  $\text{K}_{\alpha 1}$  do

cobre (1,5418Å) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 0,03°/2s, no intervalo 2θ de 4° a 70°.

### 3.5.2 Espectroscopia de espalhamento Raman (RAMAN)

As análises feitas por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 e laser de 632 nm.

### 3.5.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

As amostras puras e dopadas foram caracterizadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando um espectrômetro PERKIN ELMER, FT-IR SPECTRUM 2000, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em KBr e submetidas a uma pressão de aproximadamente 10 Kbar em prensa uniaxial para a formação de pastilhas transparentes. A região analisada foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As fotomicrografias das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  foram obtidas com aumentos de 20 e 30k vezes em um microscópio eletrônico de varredura marca FEI, modelo Quanta 600F. Para as amostras  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  foram obtidas fotomicrografias com aumentos entre 10 e 50k vezes num microscópio eletrônico Jeol JSM 7500F.

### 3.5.5 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Os espectros de refletância difusa foram obtidos no espectrofotômetro Cary UVvis NIR 500, equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas. Como padrão de reflectância difusa foi utilizado óxido de magnésio MgO. A partir dos espectros de reflectância difusa, foram determinadas as energias de gap,  $E_g$ , das amostras puras e dopadas pela linearização de Tauc (WOOD, D.L; TAUC, J., 1972).

A espectroscopia de reflectância difusa baseia-se na porcentagem da luz refletida pela amostra em relação à refletida por um padrão. O óxido de magnésio (MgO) foi utilizado como padrão para todas as medidas de reflectância difusa. Diversos modelos foram desenvolvidos para descrever em termos quantitativos a intensidade da radiação refletida difusamente. O mais usado foi desenvolvido por Kubelka e Munk,

$$R_{\infty} = \frac{1 - \sqrt{\frac{k}{k+2s}}}{1 + \sqrt{\frac{k}{k+2s}}}, \quad (1)$$

o qual  $R_{\infty}$  é a razão entre a reflectância da amostra e a reflectância do padrão,  $k$  é o coeficiente de absorção molar da amostra e  $s$  é o coeficiente de espalhamento.

LOYALKA (1995), em sua discussão sobre esse modelo, mostra que a relação entre os coeficientes de absorção e espalhamento, em cada comprimento de onda, é dada pela função remissão  $f(R'_{\infty})$ ,

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{4R'_{\infty}} = \frac{k}{s}. \quad (2)$$

A partir das medidas de reflectância difusa, os coeficientes de absorção podem ser obtidos utilizando a função remissão  $f(R'_{\infty})$ , definida pela Equação 2.

A partir da função remissão, obtêm-se os coeficientes de absorção ( $\alpha$ ), a partir dos quais o *bandgap* do material pode ser calculado através da aproximação de Tauc. Segundo a linearização de Tauc, um gráfico de  $(\alpha \times E)^n$  em função de  $E$ , onde  $E$  é a energia em eV, apresenta uma região linear, na qual, se ajustada uma reta, seu intercepto com o eixo das abscissas coincide com a posição da borda da banda de absorção, ou seja, o *bandgap*. O valor de  $n$  depende do tipo de transição  $BV \rightarrow BC$  do material. Se a transição  $BV \rightarrow BC$  ocorrer sem mudança da zona de Brillouin, ou seja, o material apresenta *bandgap* direto, o coeficiente é  $n = 0,50$ . Caso contrário, se na transição  $BV \rightarrow BC$  houver mudança da zona de Brillouin, então  $n = 2,0$ . (CEBIM, 2008). A matriz  $BaWO_4$  apresenta *bandgap* indireto.

### 3.5.6 Índices de cor – CIE-Lab

As determinações dos índices de cor foram registrados em um espectrofotômetro Colorímetro KONICA MINOLTA, modelo CM-2500d, utilizando-se esfera integradora  $d/8^{\circ}$  e medição com especular excluída (SCE), observador  $10^{\circ}$  e fonte de iluminação D65, espaço de cor CIE-Lab ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ).



### 3.5.7 Espectroscopia de fotoluminescência com excitação na região ultravioleta do espectro eletromagnético (PL)

Os espectros de excitação e de emissão das amostras de tungstato de bário nominal e dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  na região do UV-Vis foram obtidos a temperatura ambiente e em alguns casos na temperatura do nitrogênio líquido (78 K) num espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, com fonte de irradiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e fotomultiplicadora Hamamatsu R928. Os espectros de emissão das amostras foram obtidos com passo de propagação de 0,5 nm, tempo de integração de 1,0 s e comprimento de onda de excitação fixada em 270 e 394 nm. Foi utilizado filtro óptico de 399 nm, com a fenda de excitação variada de 1,0 a 2,0 mm e a fenda de emissão de 2,0-1,0 mm. Os espectros de excitação foram obtidos com passo de propagação de 0,5 e tempo de integração de 1 s. A emissão foi fixada em 587, e 612 nm utilizando filtro óptico de 399 nm.

Para o cálculo do tempo de vida de estado excitado foram utilizados os parâmetros abaixo:

- o Delay after flash: 0,04 ms
- o Delay increment: 0,05 ms
- o Sample window: 1 ms
- o Time between flashes: 0,06 s
- o Number of flashes: 30

### 3.5.8 Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X (XEOL)

As amostras foram excitadas por radiação X gerada em difratômetro de raios X (Rigaku, com anodo de cobre estático) utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre (incluindo o espectro contínuo e as linhas características do elemento,  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ ). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front face* ( $22,5^{\circ}$ ) e detectada em espectrofotômetro (Andor Shamrock 303i) acoplado a uma câmara CCD (DU 940 N – BV, Newton USB Camera, 2048x512 pixels).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Difração de raios X (XRD)

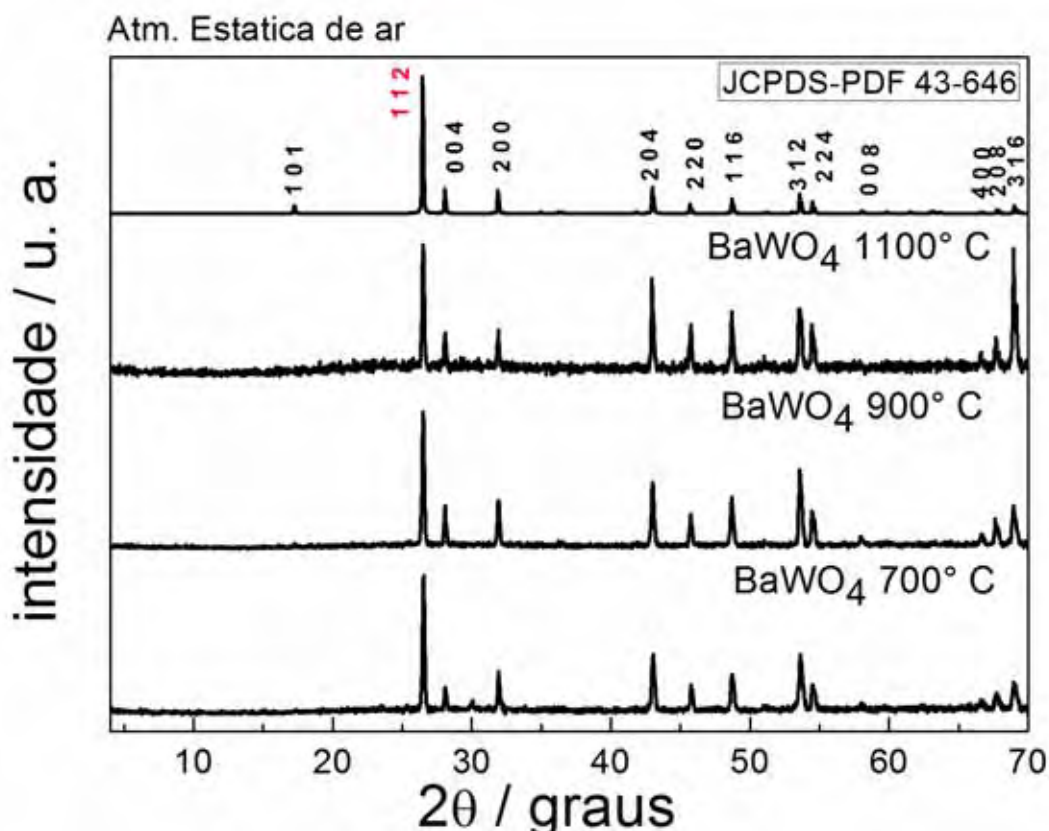
#### 4.1.1 $BaWO_4$ nominalmente puro.

Comparando os difratogramas dos compostos cristalinos com a ficha JCPDS-PDF (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards – Power Diffraction File*) nº43-646 referente ao tungstato de bário (estrutura tetragonal e grupo espacial  $I4_{1/a}$ ) constata-se que dentro dos limites de detecção da técnica a fase pura foi obtida. Não foram observados picos de difração de fases espúrias. Todos os difratogramas registrados estão no apêndice A (ao final da dissertação).

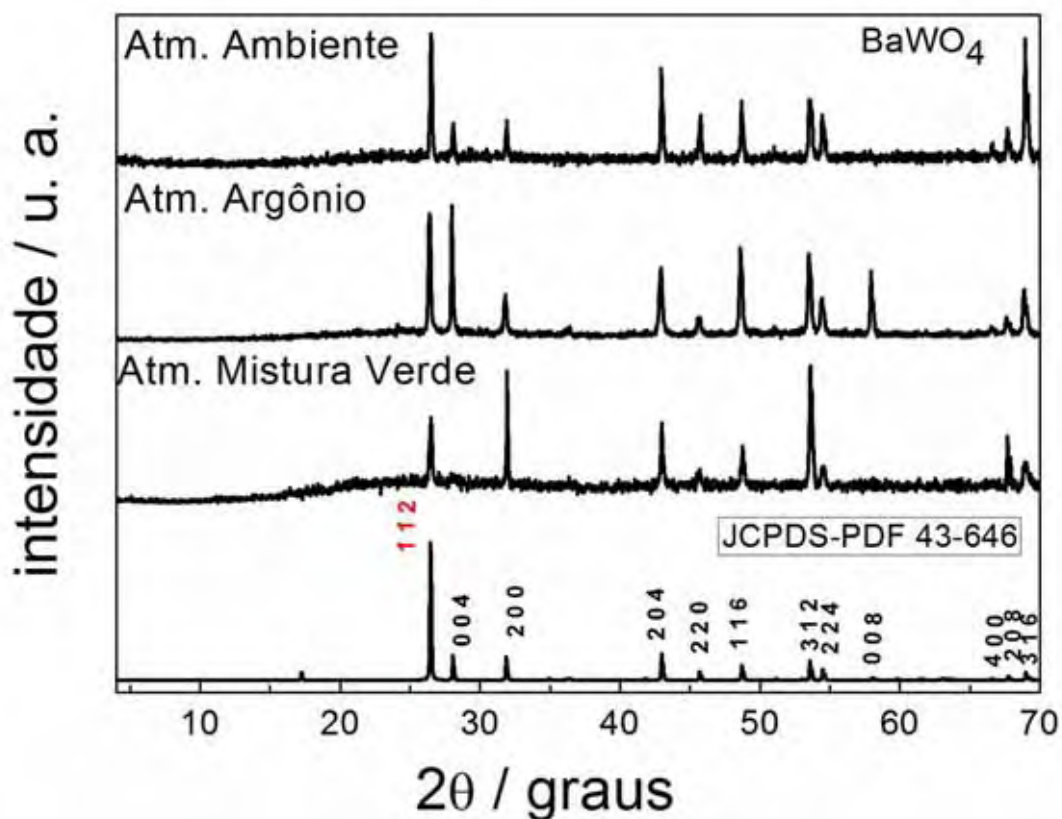
Na Figura 7 estão os difratogramas de raios X das amostras de  $BaWO_4$  nominalmente puras com tratamento térmico sob atmosfera estática de ar. A Figura 7 é representativa para as demais amostras tratadas em atmosfera de argônio e mistura verde. O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a organização da estrutura, eliminando defeitos, aumentando gradativamente a cristalinidade e formando uma estrutura bem definida e ordenada a longo alcance.

A partir dos perfis de difração da Figura 8 é possível afirmar que a atmosfera de tratamento térmico influencia na cristalinidade das amostras obtidas. Essa observação será discutida no próximo subtópico.

**Figura 7.** Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4$  nominalmente puras em função da temperatura de tratamento térmico tratadas em atmosfera estática de ar.



**Figura 8.** Difratogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4$  nominalmente puras em função das diferentes atmosferas de tratamento térmico diferentes empregadas tratadas a 1100°C.



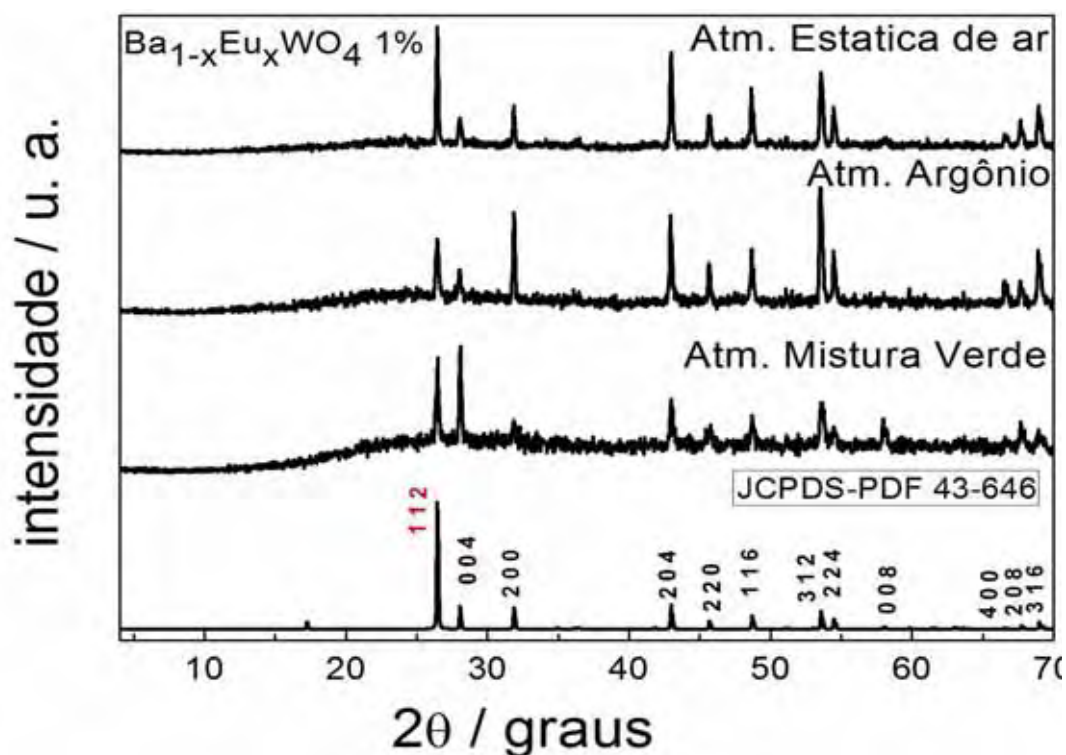
#### 4.1.2 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sob diferentes atmosferas: estática de ar, argônio e mistura verde).

Nas Figuras 9, 10 e 11, estão, respectivamente, os difratogramas das amostras ( $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em diferentes atmosferas de tratamento térmico (estática de ar, argônio e mistura verde), sem compensação de cargas nominalmente puras e dopadas com diferentes concentrações do dopante  $\text{Eu}^{3+}$  : 1, 3 e 5%.

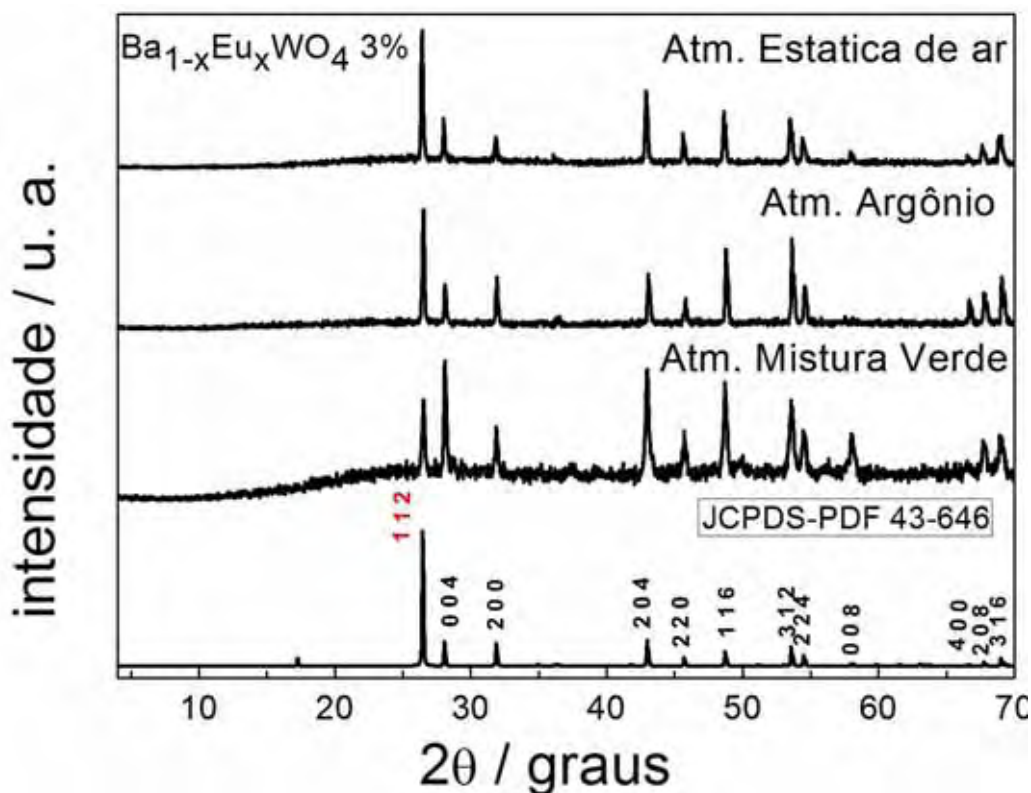
Analisando o perfil de difração de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4$  puras e dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  sem compensação de cargas tratadas a  $700$ ,  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$  em diferentes atmosferas (estática de ar, argônio e mistura verde) observa-se que o dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) exerce pouca influencia na cristalinidade do material comparado à fase catalogada para o  $\text{BaWO}_4$  (JCPDS-PDF nº 43-646), porém a atmosfera de tratamento térmico influencia na intensidade de reflexão referentes aos planos (hkl) das amostras. Comparando as amostras tratadas em atmosfera de mistura verde com as demais atmosferas de tratamento térmico é onde ocorre maior mudança na intensidade dos planos de reflexão, por exemplo, a intensidade de reflexão do plano mais intenso da estrutura scheelita (112) diminui e a intensidade referente ao do plano (312) aumenta consideravelmente. Logo, a atmosfera mistura verde pode estar contribuindo com mudanças no número de oxidação dos íons formadores de rede da estrutura scheelita, ou seja,  $\text{W}^{6+}$  reduzindo a  $\text{W}^{5+}$ , alterando a direção de crescimento de cristalitos e mudando assim o perfil de difração.

Nos difratogramas de raios X não são observados reflexões referentes a fases espúrias, como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Eu}_2\text{WO}_6$ .

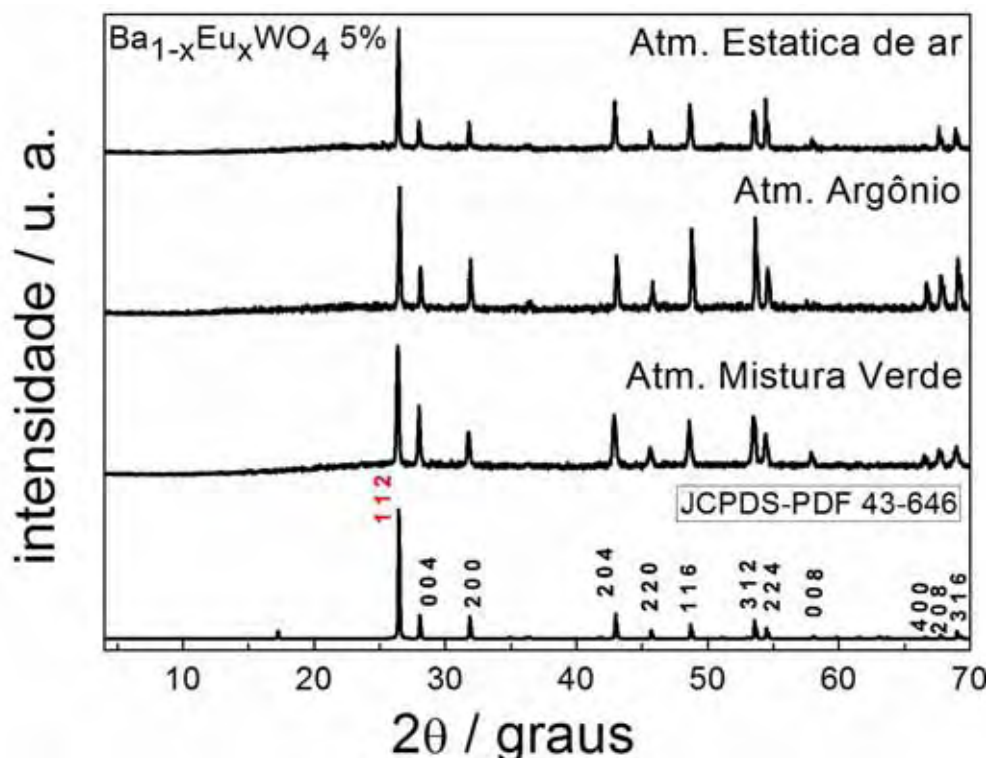
**Figura 9.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ .



**Figura 10.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 3% em mol de  $Eu^{3+}$ .



**Figura 11.** Difratogramas de raios X das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde.



A fim de melhor avaliar a organização do material a longo alcance, em função da temperatura de tratamento térmico e da concentração de íons európio, as larguras a meia altura (*Full width at half maximum* = FWHM) foram calculadas, para o pico de maior intensidade da sheelita (112).

A determinação do tamanho de cristalito foi feita a partir da reflexão referente ao plano (112) do  $BaWO_4$  nominalmente puro e dopado com íons  $Eu^{3+}$ , utilizando-se o quartzo como padrão externo e a equação de Scherrer\* (CULLITY, 1967):

$$*TC = K\lambda / \beta \cos\theta$$

Onde:

TC é o tamanho de cristalito

$\lambda$  é o comprimento de onda ( $K_\alpha Cu$ ),

$\theta$  o ângulo de difração,

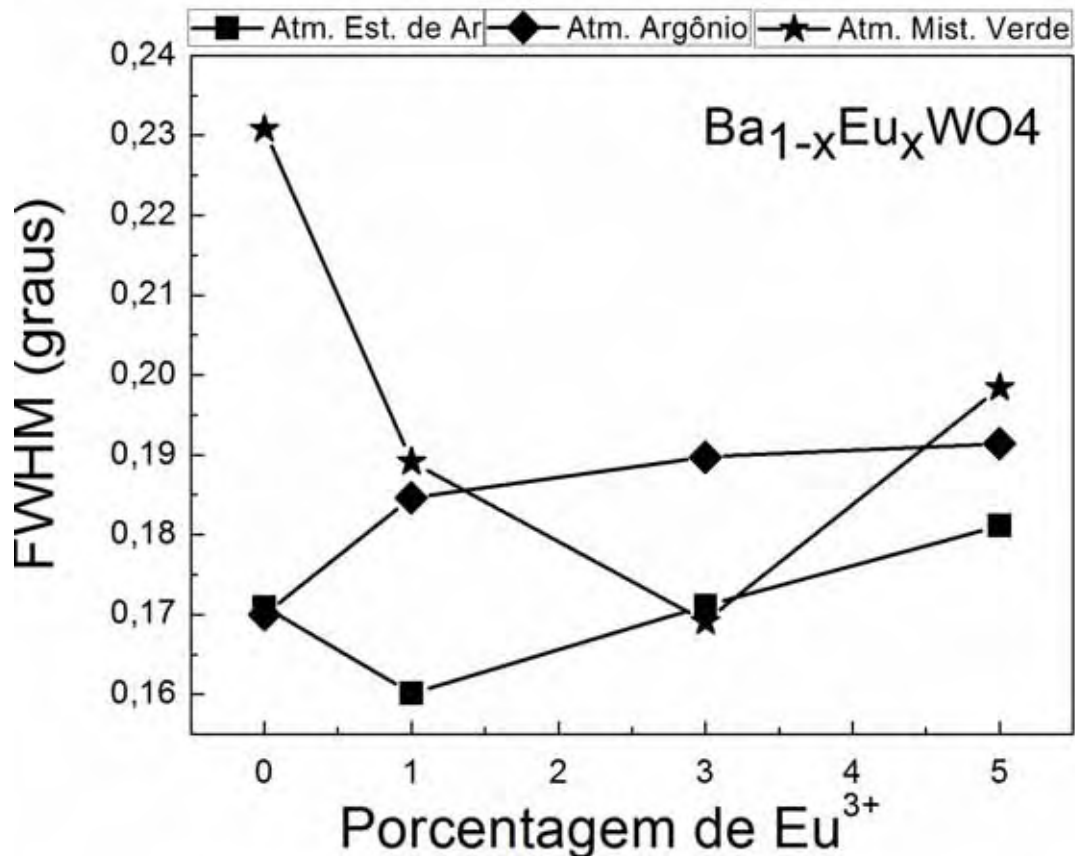
$\beta$  a largura meia altura (FWHM) da reflexão referente ao plano (112).

K é uma constante numérica adimensional e depende das condições de medida, da forma e do material estudado. Nas amostras desse trabalho o valor de K utilizado foi  $2 (\ln 2 / \pi)^{1/2}$ , ou seja, 0,93 (PATTERSON, 1939).

A equação de Scherrer é deduzida considerando as interferências construtivas e destrutivas quando a diferença entre os ângulos difratados ( $\Delta 2\theta$ ) é muito pequena no cristalito, em relação ao próprio ângulo  $2\theta$ . Quanto menor o cristalito, maior o número de ligações insatisfeitas (defeitos) que deformam a célula unitária e alargam o pico.

Na Figura 12 são apresentadas às curvas de FWHM para as amostras puras e dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Em relação às amostras puras e dopadas com diferentes concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas e tratadas termicamente em diferentes atmosferas) observa-se para as amostras tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  que o pico de difração (112) vai ficando mais largo com o aumento da concentração de dopante indicando um aumento na quantidade de defeitos e uma diminuição na organização a longo alcance do material. Porém, em atmosfera mistura verde, esse fenômeno é apenas observado a partir de concentrações de dopante acima de 3%, porque em menores concentrações ocorre a diminuição da FWHM; fato que pode estar relacionado com mudanças na cela unitária da amostra. Com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  (5% em mol) há um aumento no número de cargas positivas e o sistema não consegue compensá-las satisfatoriamente explicando o aumento da FWHM em maiores concentrações de dopante.

**Figura 12.** Largura a meia altura (FWHM) da reflexão do plano (112) dos XRD dos pós  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico, obtidos a  $1100^\circ\text{C}$ .



Os resultados dos valores de tamanho médio dos cristalitos das amostras tratadas termicamente a  $1100^\circ\text{C}$  são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que os maiores valores de tamanhos de cristalito foram observados para as amostras tratadas termicamente a  $1100^\circ\text{C}$ , como já esperado baseado nos dados da FWHM. Na Tabela 2 estão os valores de tamanho médio de cristalito para os compostos obtidos a  $900^\circ\text{C}$ . Na Tabela 3 estão os valores de tamanho médio de cristalito de algumas amostras obtidas a  $700^\circ\text{C}$ .



**Tabela 1.** Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir dos XRD dos pós  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico obtidos a 1100°C.

% $Eu^{3+}$	<i>Tamanho médio de cristalito / (nm)</i>		
	<i>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (estat. ar)</i>	<i>Argônio</i>	<i>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (mist. Verde)</i>
0	71,38	72,63	45,20
1	83,74	60,91	58,25
3	71,37	57,93	53,53
5	63,24	57,04	43,11

**Tabela 2.** Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir dos XRD dos pós  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico obtidos a 900°C.

% $Eu^{3+}$	<i>Tamanho médio de cristalito / (nm)</i>		
	<i>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (estat. ar)</i>	<i>Argônio</i>	<i>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (mist. Verde)</i>
0	67,38	60,32	56,06
1	67,79	56,04	43,94
3	72,19	57,01	46,96
5	73,58	57,34	56,44

**Tabela 3.** Valores de tamanho médio de cristalito calculados a partir dos XRD dos pós  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico obtidos a 700°C. Não foi possível calcular todos os valores médios de cristalito porque os difratogramas não foram obtidos devido a problemas de funcionamento do difratômetro de raios X em alguns períodos do ano.

% $Eu^{3+}$	<i>Tamanho médio de cristalito / (nm)</i>		
	<i>N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (estat. ar)</i>	<i>Argônio</i>	<i>H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (mist. Verde)</i>
0	61,66	-----	32,12
1	-----	-----	33,40
3	71,66	-----	39,38
5	73,04	-----	34,59

Os valores encontrados para o tamanho médio de cristalito das amostras preparadas pelo método Pechini estão próximos aos valores encontrados na literatura. BARROS et al. (2012) calcularam valores médios entre 71-81 nm para  $BaWO_4$  (JCPDS-PDF n° 43-646). Em comparação com outros métodos experimentais, MAI, M. e FELDMAN C. (2011) obtiveram tungstatos de vários metais alcalinos utilizando como método de preparação a síntese hidrotérmica e os valores médios de cristalito calculados variam entre 80-150 nm.

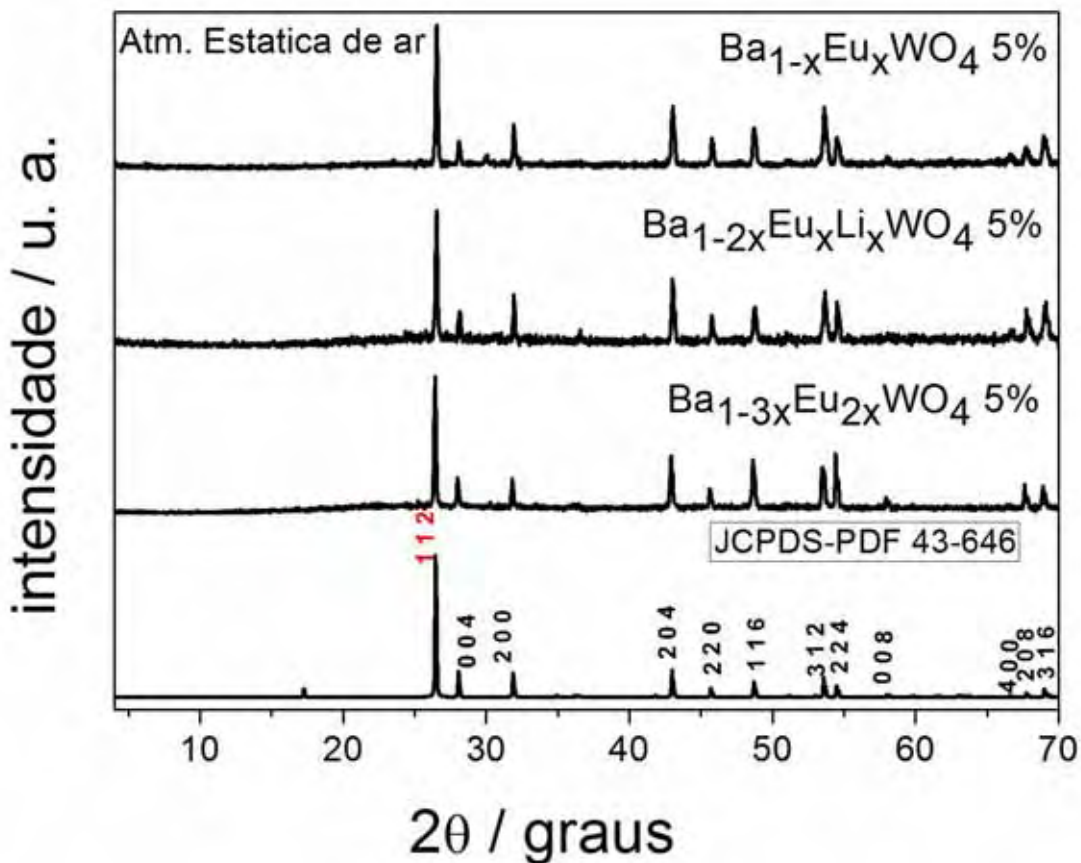
A partir dos resultados apresentados na Tabela 1 observa-se que o aumento da concentração de dopante contribui com menores valores de tamanho médio de cristalito

devido ao maior número de defeitos extrínsecos inseridos no material pela substituição  $1 \text{ Ba}^{2+} \longrightarrow 1 \text{ Eu}^{3+}$ . Para as amostras com tratamento térmico a 700 ou 900°C o comportamento observado para os valores de tamanho médio de cristalito (nm) não segue uma periodicidade como observado para as amostras com tratamento térmico a 1100°C.

#### 4.1.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ (obtidas em atmosfera estática de ar).

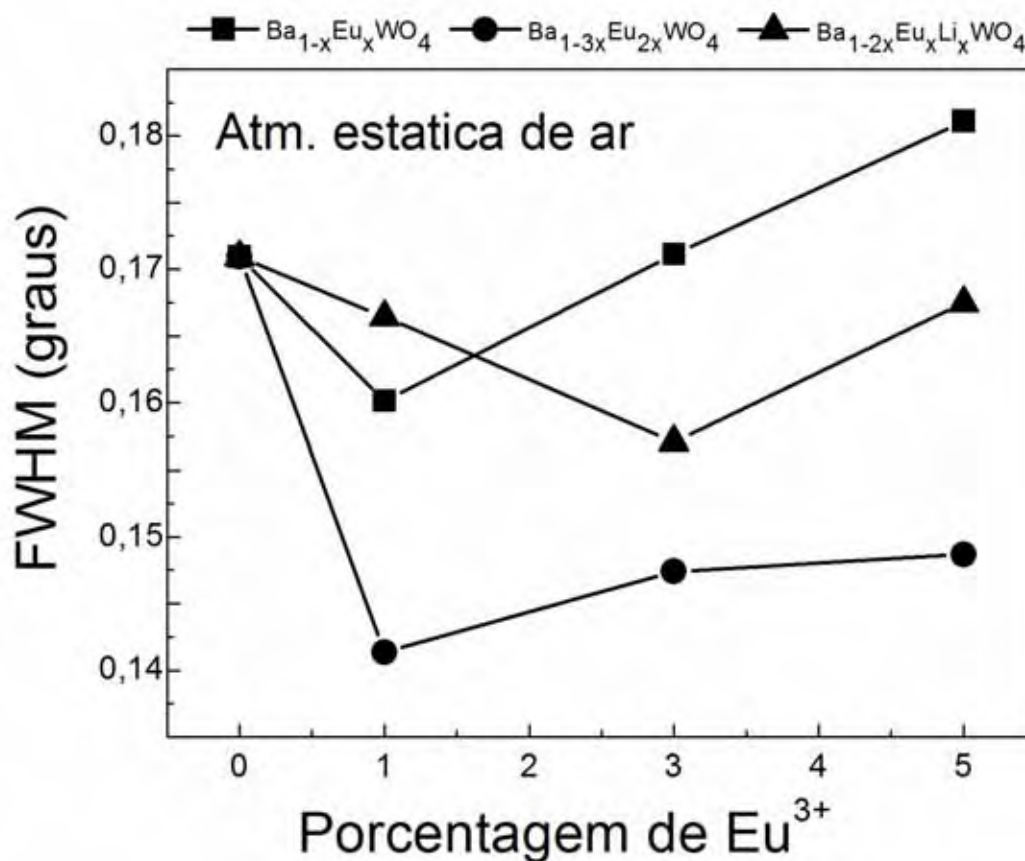
Interpretando o perfil de difração de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  com compensação de cargas ou codopadas com 1:1, 3:3 e 5:5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}:\text{Li}^+$  tratadas a 700, 900 e 1100°C com tratamento térmico em atmosfera estática de ar observa-se que o dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e codopante ( $\text{Li}^+$ ) não influenciam significativamente na cristalinidade do material. Na Figura 13 estão representados os difratogramas das amostras tratadas a 1100°C dopadas com 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , (este gráfico é representativo para todas as amostras obtidas em diferentes porcentagens de dopante e codopante – 1:1, 3:3 e 5:5% - e temperatura de tratamento térmico – 700, 900 e 1100°C).

**Figura 13.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar.



Na Figura 14 são apresentadas as curvas de FWHM representativas das amostras puras e dopadas com íons  $Eu^{3+}$  sem e com compensação de carga. Os valores de tamanho médio de cristalito estão na Tabela 4.

**Figura 14.** Largura a meia altura (FWHM) dos pós  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas),  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas com íons  $Eu^{3+}$ ) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas com íons  $Li^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100°C em atmosfera estática de ar.



**Tabela 4.** Valores de tamanho médio de cristalito dos pós  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas),  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas com íons  $Eu^{3+}$ ) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas com íons  $Li^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100°C em atmosfera estática de ar.

% $Eu^{3+}$	Tamanho médio de cristalito (nm)		
	$Ba_{1-x}Eu_xWO_4$	$Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$	$Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$
1	83,74	131,81	78,79
3	71,34	109,21	88,37
5	63,24	105,79	74,81

O mesmo comportamento foi observado para as amostras tratadas em atmosfera estática de ar, Figura 13,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas apenas com íons  $Eu^{3+}$ ),  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas

com íons  $\text{Li}^+$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$ , já que os menores valores de dopante parecem favorecer a compensação de defeitos intrínsecos presentes na matriz.

As distâncias interplanares não foram afetadas nas amostras de  $\text{BaWO}_4$  puras e dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  (com ou sem compensação de cargas) tratadas a 700, 900 e  $1100^\circ\text{C}$  e em diferentes atmosferas (estática de ar, argônio e mistura verde). As distâncias interplanares estão no Apêndice B, anexo no final da dissertação.

Na Tabela 5 estão os valores de tamanho médio de cristalitos obtidos para as amostras com tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$ . Já a Tabela 6 trás alguns valores de tamanho médio de cristalito para as amostras tratadas a  $700^\circ\text{C}$ . As amostras com compensação de cargas com íons  $\text{Li}^+$  ( $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ ) obtidas a  $700^\circ\text{C}$  não são cristalinas.

**Tabela 5.** Valores de tamanhos médio de cristalito dos pós  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas),  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Li}^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar.

% $\text{Eu}^{3+}$	<i>Tamanho médio de cristalito (nm)</i>		
	<i><math>\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4</math></i>	<i><math>\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4</math></i>	<i><math>\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4</math></i>
1	67,79	88,51	43,20
3	72,19	89,52	68,19
5	73,58	104,82	69,11

**Tabela 6.** Valores de tamanho médio de cristalito dos pós  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas), e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Li}^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a  $700^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar.

% $\text{Eu}^{3+}$	<i>Tamanho médio de cristalito (nm)</i>		
	<i><math>\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4</math></i>	<i><math>\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4</math></i>	<i><math>\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4</math></i>
1	-----	-----	Não cristalina
3	71,66	-----	Não cristalina
5	73,04	-----	73,98

Os pós obtidos de  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratados a  $700^\circ\text{C}$  dopados com 1:1 e 3:3 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}:\text{Li}^+$  foram as únicas amostras obtidas que não são cristalinas. Os difratogramas dessas amostras não possuem nenhuma reflexão referente aos planos do composto  $\text{BaWO}_4$ .

## 4.2 Espectroscopia Vibracional Raman (RAMAN)

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para obter informações estruturais de materiais nanocristalinos, tais como: a ordem a curto alcance, a absorção de fônons, composição, etc. A espectroscopia Raman foi aplicada ao estudo de muitos tungstatos no estado sólido, principalmente para os compostos de  $\text{BaWO}_4$  (SOBOL et al. 2008).

Para determinar todos os modos vibracionais de um cristal é necessário analisar a simetria local de cada íon pertencente à célula unitária primitiva, ou seja, a partir do grupo espacial e das posições Wyckoff ocupadas (sítios cristalográficos) é possível utilizar a análise de grupo de fator de ROUSSEAU et al 1981 para encontrarmos o número de modos vibracionais e a designação de cada um deles na estrutura desejada. As posições Wyckoff ocupadas para os íons da estrutura scheelita grupo espacial  $I4_1/a$  são: sítios 4a para os íons  $\text{W}^{6+}$ , sítios 4b para os íons  $\text{Ba}^{2+}$  e sítios 16f para os íons  $\text{O}^{2-}$ . O grupo pontual do cristal  $\text{BaWO}_4$  (Scheelita) é  $C_{4h}$ .

De acordo com LIMA, 2007 a célula primitiva da estrutura scheelita, à temperatura ambiente, inclui duas unidades da fórmula  $\text{AWO}_4$  (nesse trabalho  $A = \text{Ba}$ ). O ânion  $\text{WO}_4^{2-}$ , com fortes ligações covalentes (W-O) é uma peculiaridade da estrutura scheelita. Devido à fraca interação entre o ânion  $\text{WO}_4^{2-}$  e o modificador de rede Ba, os modos vibracionais no espectro RAMAN para a estrutura scheelita do  $\text{BaWO}_4$  podem ser divididos em dois grupos, modos internos e modos externos. Os cálculos da teoria de grupo apresentam 26 modos de vibração diferentes para o tungstato de bário, que são apresentados pela equação abaixo (SOBOL, 2008 e PONTES, 2003):

$$\Gamma = 3A_g, 5A_u, 5B_g, 3B_u, 5E_g, 5E_u$$

onde todas as vibrações ( $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$ , por exemplo) são os modos Raman ativos. Modos A e B são não-degenerados, enquanto que os modos de E são duplamente degenerados. Os tetraedros  $[\text{WO}_4^{2-}]$  no espaço livre possuem simetria tetraédrica ( $T_d$ ), porém quando  $[\text{WO}_4^{2-}]$  encontra-se na estrutura scheelita, a simetria dos ânions tungstatos é reduzida a  $D_{2d}$  (alguns autores adotam  $S_4$ ). Isto resulta na separação de todas as vibrações degeneradas do cristal  $\text{BaWO}_4$  (HUANG et al 2005). Todas as vibrações pares (g) são ativas no espectro Raman enquanto que as ímpares (u) são apenas ativas no espectro no infravermelho. São ativos no Raman apenas treze modos vibracionais:

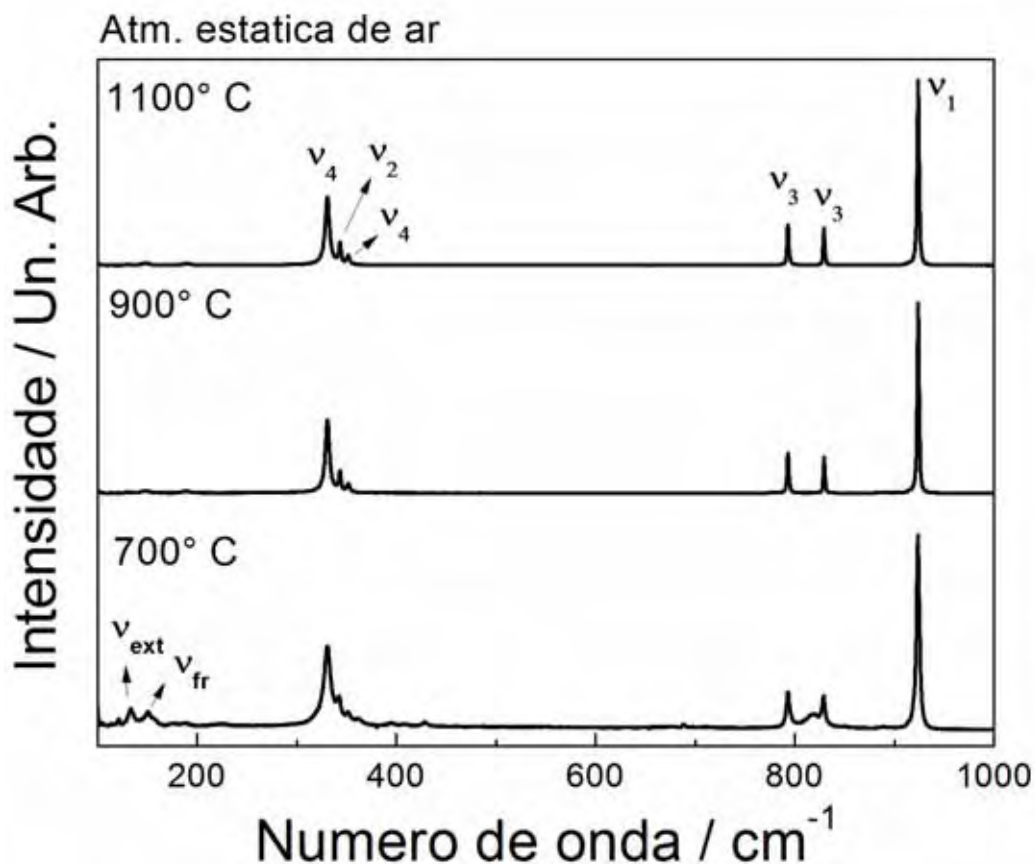
$$\Gamma = 3A_g, 5B_g, 5E_g$$

As vibrações internas ( $v_{int}$ ) correspondem às vibrações dentro dos ânions  $WO_4^{2-}$ :  $v_1$  ( $A_g$ ),  $v_2$  ( $A_g$ ),  $v_3$  ( $B_g$ ),  $v_3(E_g)$ ,  $v_4$  ( $B_g$ ) e  $v_4$  ( $E_g$ ). As vibrações externas ( $v_{ext}$ ) correspondem ao movimento dos íons  $Ba^{2+}$  em relação à rígida unidade molecular  $WO_4$ . As vibrações também são compostas por um modo de vibração livre ( $v_{fr}$ ) e um modo de translação. Podem ocorrer pequenos desvios nas posições dos modos Raman ativos podendo estar relacionados com os métodos de preparação diferentes, média do tamanho do cristal e / ou grau de ordem estrutural na rede (CAVALCANTI, 2009).

#### 4.2.1 $BaWO_4$ nominalmente puro.

Na Figura 15 estão os espectros RAMAN das amostras de  $BaWO_4$  nominalmente puras tratadas a 700, 900 e 1100°C e com tratamento térmico em atmosfera estática de ar.

**Figura 15.** Espectros RAMAN das amostras de  $BaWO_4$  nominalmente puras tratadas a 700, 900 e 1100°C.



O processo de cristalização ocorre por tratamento térmico. O tungstênio tende idealmente a se ligar com quatro átomos de oxigênios formando o ânion  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , ao passo que o bário tende idealmente a se ligar com oito átomos de oxigênio em uma configuração pseudocúbica  $[\text{BaO}_8]$ . A amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$  já apresenta a ocorrência de picos de modos vibracionais externos ( $132\text{ cm}^{-1}$ ) e internos ( $330, 332, 344, 790, 830, 930\text{ cm}^{-1}$ ). As amostras tratadas a  $700^\circ\text{C}$  apresentam diferentes microssimetrias para o ânion tungstato ( $\text{WO}_4^{2-}$ ), ou seja, diferentes comprimentos de ligação W – O e ângulos de ligação O – W – O distorcidos por todo o retículo cristalino. Fato justificado pelo maior alargamento observado nas bandas do espectro comparado com as amostras tratadas a  $900$  e  $1100^\circ\text{C}$ .

Na região entre  $300\text{-}360\text{ cm}^{-1}$  relacionada às deformações simétricas e assimétricas do ângulo de ligação O-W-O dos tetraedros distorcidos  $[\text{WO}_4^{2-}]$  é evidente que o aumento da temperatura na obtenção dos tungstatos de bário proporciona com melhor definição das bandas (diminuição da FWHM) indicando menor distorção nos ângulos de ligação dos tetraedros  $[\text{WO}_4^{2-}]$ . O processo de cristalização por tratamento térmico também é observado na banda entre  $920\text{-}930\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento simétrico de W-O que se torna mais definida e estreita com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico das amostras.

Isto indica que o ordenamento do cristal a curta e média distância já ocorreu. Os resultados indicam que o tungstênio, que é o formador de rede, se organiza antes do bário (pois, mesmo considerando que as intensidades das bandas são diferentes para diferentes átomos e simetrias pode-se observar que as bandas referentes ao  $[\text{BaO}_8]$ , região entre  $120\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  são fracas e de baixa intensidade), e que na estrutura (em temperaturas de tratamento menores,  $700^\circ\text{C}$ ) ainda existem vários arranjos de bário enquanto que os ânions  $[\text{WO}_4^{2-}]$  já estão satisfatoriamente regulares. Esses dados estão de acordo com os dados obtidos pela XRD. Apenas na amostra tratada a  $700^\circ\text{C}$  há uma sobreposição de bandas na região próxima a  $820\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular de íons carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) provavelmente relacionado à matéria orgânica residual.

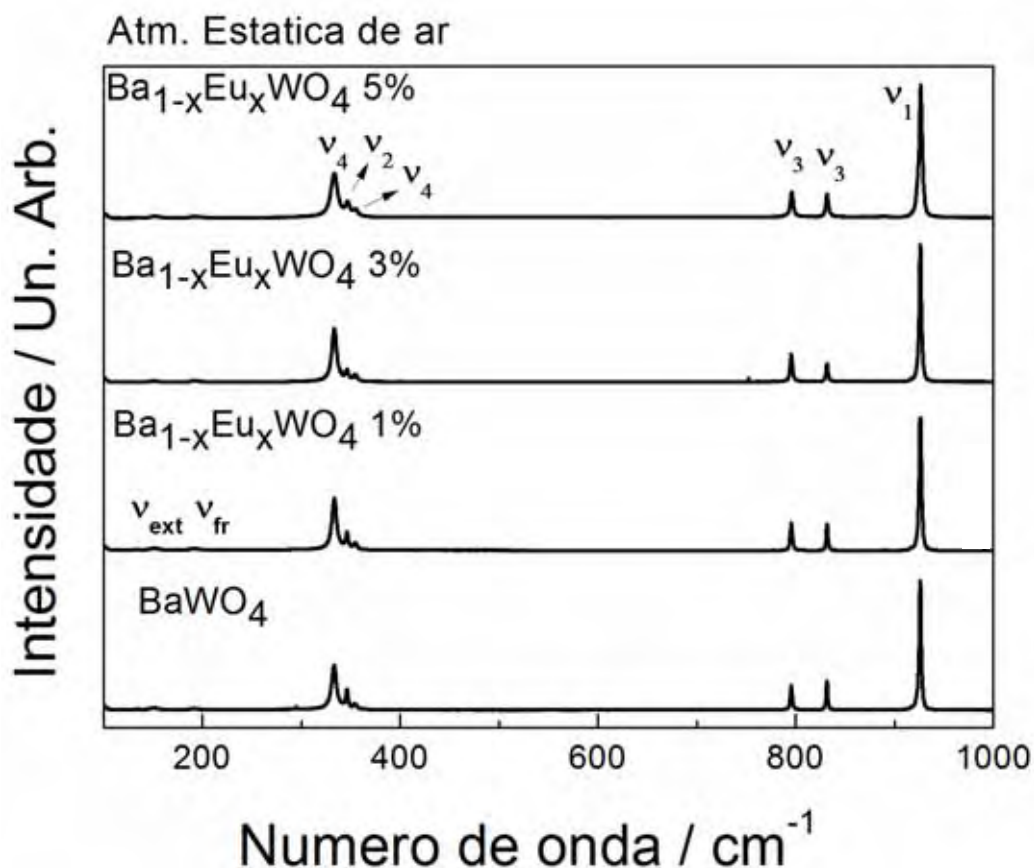
#### 4.2.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ (sob atmosfera estática de ar, influência da porcentagem de dopante).

Na Figura 16 estão os espectros RAMAN das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  dopadas com 1, 3 e 5% de  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  e com tratamento térmico em atmosfera



estática de ar. O aumento da concentração de dopante diminuiu as intensidades das bandas relacionadas à deformação angular  $\nu_4$  ( $E_g$ ) e ao estiramento simétrico  $\nu_1$  ( $A_g$ ), e alarga as bandas de deformação angular na região entre 330-360  $\text{cm}^{-1}$ , ou seja, modificando o ambiente químico local dos tetraedros distorcidos  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , provavelmente diminuindo a simetria. Os modos de vibração relacionados ao modificador de rede (íons  $\text{Ba}^{2+}$ ) são também mais intensos nas amostras com menores concentrações de dopante indicando que  $[\text{BaO}_8]$  estão menos distorcidos. Essas evidências estão de acordo com o tamanho médio de cristalito calculado nos XRD (Tabela 1).

**Figura 16.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas) dopadas com 1, 3 e 5% de íons  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar.



#### 4.2.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ (sob diferentes atmosferas: estática de ar, argônio e mistura verde).

A Tabela 7 contém os modos ativos, atribuições e regiões de vibrações ( $\text{cm}^{-1}$ ) no Raman, para tungstatos da estrutura scheelita, de acordo com a literatura. Na Figura 17 estão representados os espectros RAMAN das amostras tratadas a 1100°C em diferentes

atmosferas de tratamento térmico, sem compensação de cargas, (este gráfico é representativo para todas as amostras obtidas).

**Tabela 7.** Modos ativos, atribuições e regiões de vibrações ( $\text{cm}^{-1}$ ) no Raman para tungstatos do grupo scheelita, de acordo com a literatura.

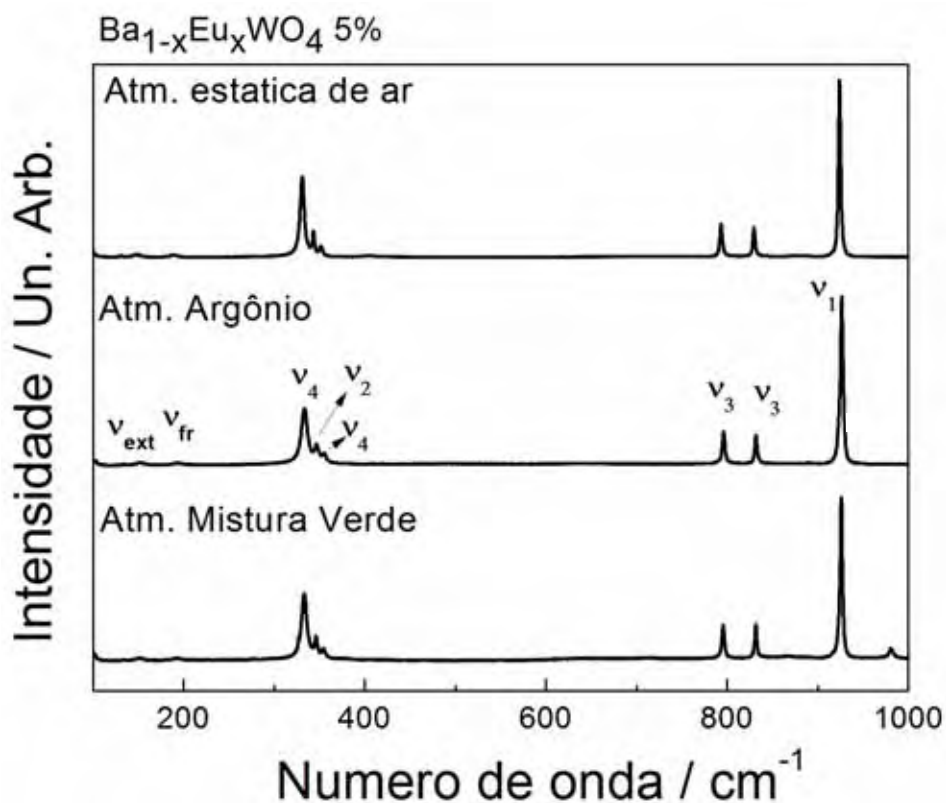
Atribuições	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ Referência
$\nu_{\text{ext}} (\text{B}_g)$ – rotação	133	132 <sup>a,b</sup>
$\nu_{\text{fr}} (\text{A}_g)$ . rotação	188	188 <sup>a</sup>
$\nu_4 (\text{E}_g)$ – deformação simétrica W - O	331	331 <sup>a,b</sup>
$\nu_2 (\text{A}_g)$ – deformação simétrica W - O	343	337 <sup>a,c</sup>
$\nu_4 (\text{B}_g)$ – deformação assimétrica W - O	353	344 <sup>a,c</sup>
$\nu_3 (\text{E}_g)$ – estiramento assimétrico W - O	792	795 <sup>a,b,c</sup>
$\nu_3 (\text{B}_g)$ – estiramento assimétrico W - O	828	831 <sup>a,b,c</sup>
$\nu_1 (\text{A}_g)$ - estiramento simétrico W - O	923	926 <sup>a,b,c</sup>

<sup>a</sup> SIQUEIRA, 2010                      <sup>b</sup> SOBOL, 2008                      <sup>c</sup> PHURUANGRAT, 2009

Analisando o efeito da atmosfera de tratamento térmico observa-se que em relação aos modos externos ( $\nu_{\text{ext}}$ ) relacionados ao  $[\text{BaO}_8]$  não há diferenças significativas quanto a intensidade, FWHM e deslocamento de bandas, porém ao analisar os modos internos relacionados ao ânion  $[\text{WO}_4^{2-}]$  evidências importantes na elucidação dos defeitos presentes nessas amostras são observados. Na região entre 330-360  $\text{cm}^{-1}$ , referente às bandas de deformação angular nos ânions  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , observa-se que as amostras tratadas em atmosfera estática de ar possuem bandas mais estreitas com menores valores de FWHM, indicando que os tetraedros  $[\text{WO}_4^{2-}]$  possuem menor

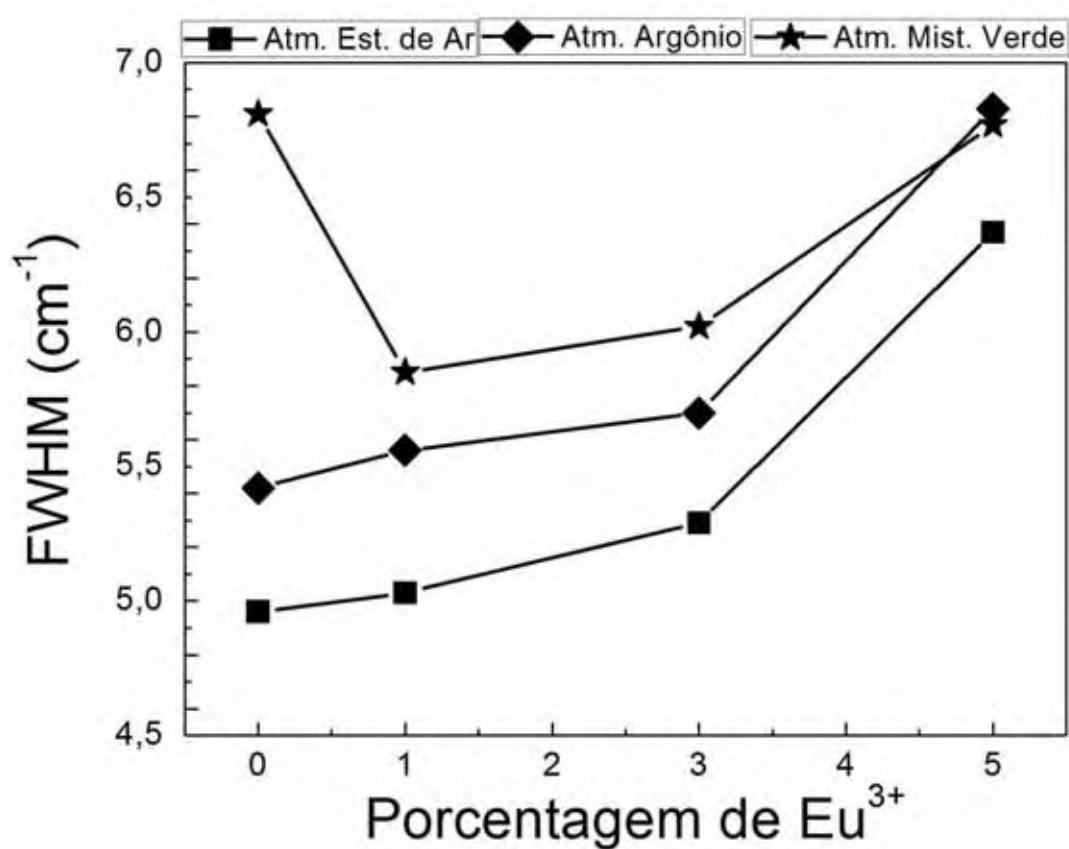
distorção (ver Figura 18). Essa evidência está de acordo com os valores médios de tamanho de cristalito obtidos dos XRD, representados anteriormente na Tabela 1. As bandas mais largas foram registradas para as amostras tratadas em atmosfera de mistura verde que possuem os menores valores de cristalito. Logo, a distorção no ângulo de ligação dos tetraedros  $[\text{WO}_4^{2-}]$  é maior. Essas distorções podem estar relacionadas com a formação de outros arranjos moleculares diferentes de  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , como por exemplo, a formação de defeitos do tipo  $[\text{WO}_3 \cdot \text{V}_{\text{O}^{\circ\circ}}]$ , onde  $\text{V}_{\text{O}^{\circ\circ}}$  é uma vacância de oxigênio ou  $[\text{WO}_3 \cdot \text{O}_i^{\prime\prime}]$  onde  $\text{O}_i^{\prime\prime}$  é a representação para oxigênio intersticial. De acordo com (ZHOA, 2010), a estrutura scheelita deve possuir muitos defeitos pontuais: vacâncias de cátions e ânions, colaborando com a mobilidade dos átomos de oxigênio na matriz. Uma vez que o átomo de oxigênio é móvel ele pode se situar em uma posição intersticial (mesmo após o tratamento térmico). Outros arranjos de  $[\text{BaO}_8]$  como por exemplo,  $[\text{BaO}_7 \cdot \text{V}_{\text{O}^{\circ\circ}}]$  também podem estar presentes no material. Logo, essas perturbações (distorções) no ambiente químico podem estar relacionadas com a formação de vacâncias e/ou oxigênio intersticial. Esse ponto será mais bem discutido e também sua influência nas propriedades luminescentes nos tópicos seguintes.

**Figura 17.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



A Figura 18 apresenta os valores de FWHM do conjunto de bandas na região de 330-360  $\text{cm}^{-1}$  das amostras obtidas sem compensação de cargas em diferentes atmosferas de tratamento térmico.

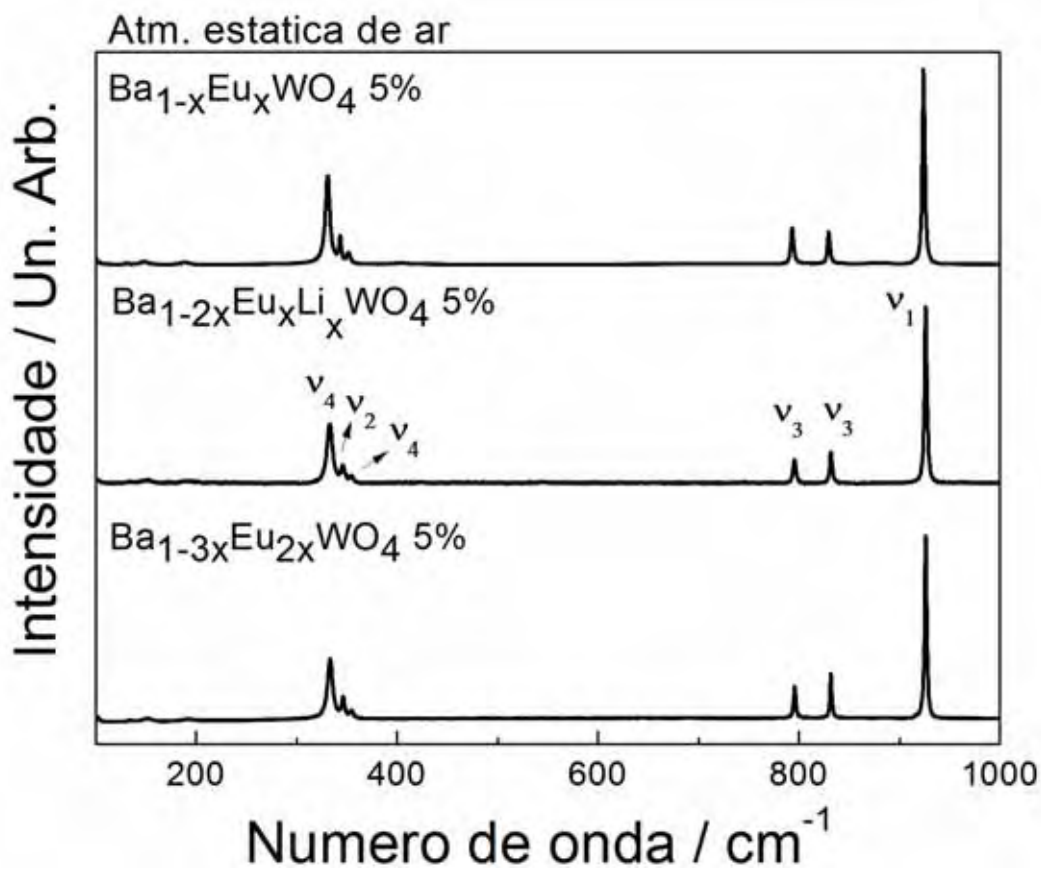
**Figura 18.** Largura a meia altura (FWHM) da região compreendida entre 330-360  $\text{cm}^{-1}$  (bandas de deformação angular) dos pós  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas) obtidas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com diferentes concentrações em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  (1,3 e 5%) .



#### 4.2.4 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ (sob atmosfera estática de ar).

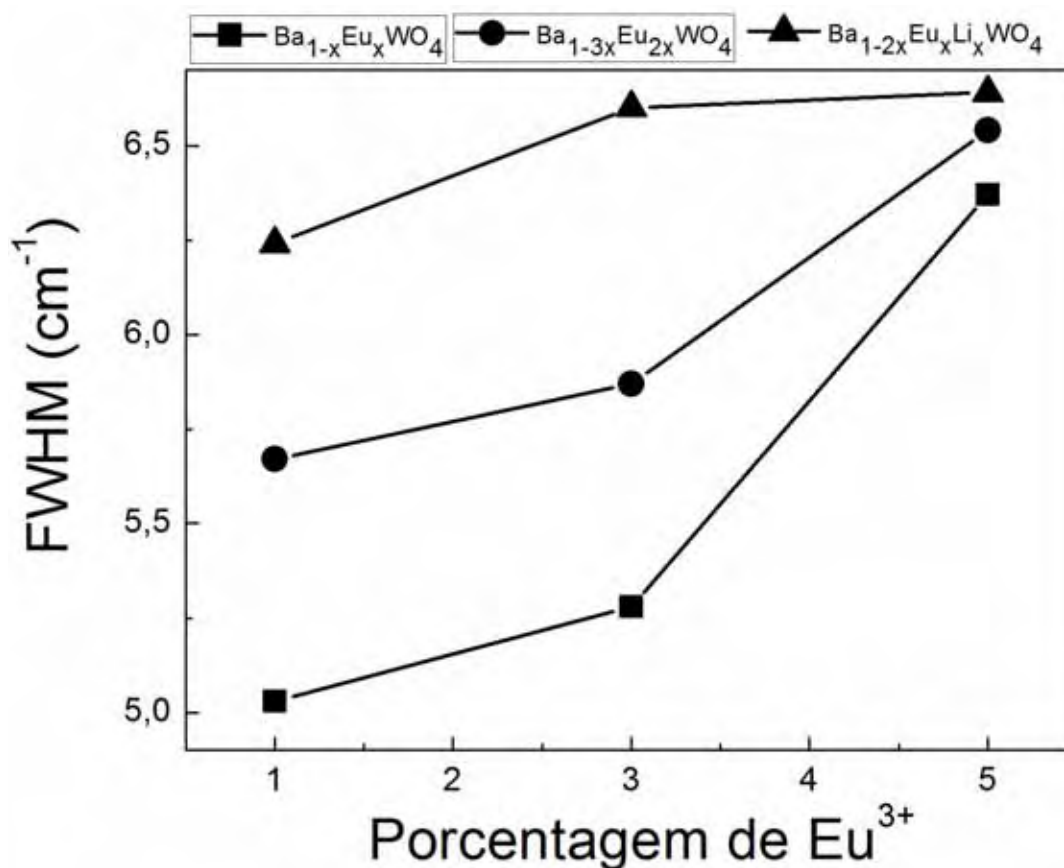
Na Figura 19 estão representados os perfis espectrais das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas),  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Li}^+$ ) dopados com 5% de  $\text{Eu}^{3+}$  tratados a 1100°C em atmosfera estática de ar.

**Figura 19.** Espectros RAMAN das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .



O perfil das amostras representadas na Figura 19 é semelhante aos demais apresentados anteriormente. A codopagem favorece uma diminuição da intensidade dos modos vibracionais e alargamento das bandas na região  $330-360\text{ cm}^{-1}$  relacionado ao ângulo de ligação de O-W-O nos tetraedros distorcidos  $[WO_4^{2-}]$ . Na Figura 20 estão as FWHM das amostras com compensação de cargas.

**Figura 20.** Largura a meia altura (FWHM) da região compreendida entre 330-360  $\text{cm}^{-1}$  (bandas de deformação angular) das amostras dos pós  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas),  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Li}^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100°C em atmosfera estática de ar.



No Apêndice C está os demais espectros vibracionais de espalhamento Raman obtidos.

#### 4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Para os tungstatos de estrutura scheelita deveriam ser ativos no FTIR os modos de vibração:  $\Gamma = 5 A_u, 3 B_u, 5 E_u$ , porém são ativos apenas os modos de vibração  $4 A_u$  e  $4 E_u$ , pois os modos  $3 B_u$  são inativos opticamente. Na estrutura scheelita os tetraedros  $[\text{WO}_4^{2-}]$  estão distorcidos reduzindo a simetria tetraédrica  $T_d$  a  $D_{2d}$  (em alguns casos adotam  $S_4$ ). Dessa forma, as representações degeneradas do cristal  $\text{BaWO}_4$  são separadas:

$$\Gamma = \nu_1 (A_1), \nu_2 (E), \nu_3 (B+E), \nu_4 (B+E)$$

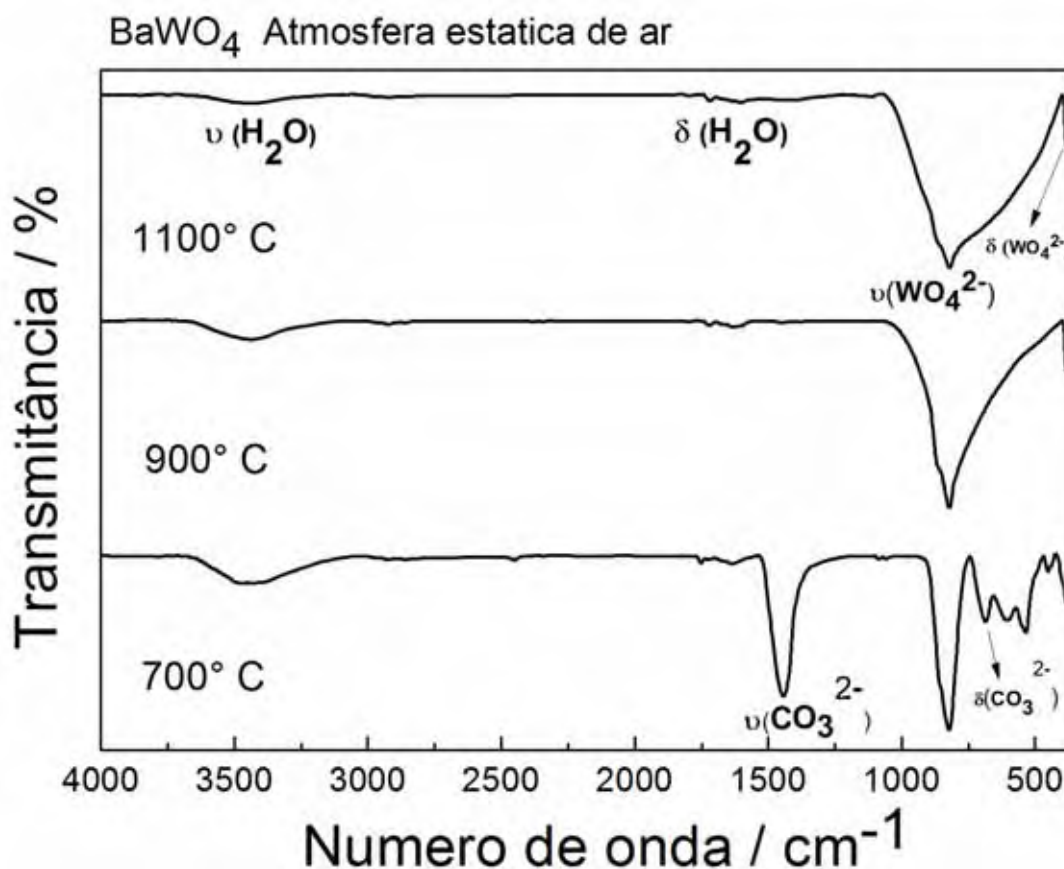
Os modos  $\nu_1$  ( $A_1$ ) e  $\nu_2$  ( $E$ ) não são detectados nos espectros no infravermelho médio (região entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Os modos  $\nu_3$  ( $B+E$ ) estão relacionados aos estiramentos simétricos e assimétricos do comprimento de ligação W – O e  $\nu_4$  ( $B+E$ ) está relacionado à deformação angular nos ângulos de ligação O – W – O nos tetraedros distorcidos.

De acordo com HANUZA et al. 1995, é possível distinguir os espectros no FTIR de wolframitas (estrutura cristalina encontrada para outros tungstatos) e scheelitas, porque as scheelitas não apresentam bandas vibracionais na região entre 700 e 500  $\text{cm}^{-1}$  (região típica de vibrações do formador de rede nos tungstatos tipo wolframitas). Logo, na região compreendida entre 700-500  $\text{cm}^{-1}$  não é esperado observar nenhuma banda nos espectros FTIR para os tungstatos Scheelita.

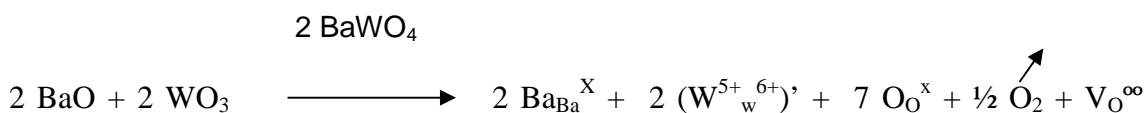
#### 4.3.1 BaWO<sub>4</sub> nominalmente puro.

Na Figura 21 estão os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de BaWO<sub>4</sub> nominalmente puras (atmosfera estática de ar). Como pode ser observado, somente a amostra tratada a 700°C apresenta uma banda em 1430  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à matéria orgânica residual presente nas amostras, a qual provavelmente é proveniente da decomposição incompleta da resina polimérica precursora (a presença de íons carbonato a 700° C também foi observado no espectro RAMAN). A banda de intensidade fraca em torno de 3450  $\text{cm}^{-1}$  observada nas amostras é atribuída ao estiramento O–H de moléculas de água, provavelmente adsorvidas na superfície do material. As bandas observadas na região de menor energia (400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) estão relacionadas às vibrações metal - oxigênio. As absorções observadas de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 1000  $\text{cm}^{-1}$  são referentes aos estiramentos assimétricos W–O em 820  $\text{cm}^{-1}$  e a 930  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento simétrico W-O (ambas as vibrações pertencentes ao W–O do cátion  $W^{6+}$  tetracoordenado  $WO_4$ ). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre o alargamento das bandas atribuídas aos estiramentos W-O, pois provavelmente devem existir vários arranjos do ânion  $[WO_4^{2-}]$ , como por exemplo,  $[WO_3 \cdot V_O^{\circ\circ}]$  ou  $[WO_3 \cdot O_i^{\prime\prime}]$  corroborando com bandas de absorção mais largas. O tratamento térmico contribui com a diminuição e desaparecimento de bandas atribuídas a matéria orgânica residual.

**Figura 21.** Espectros FTIR das amostras de BaWO<sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 700, 900 e 1100°C em atmosfera estática de ar.



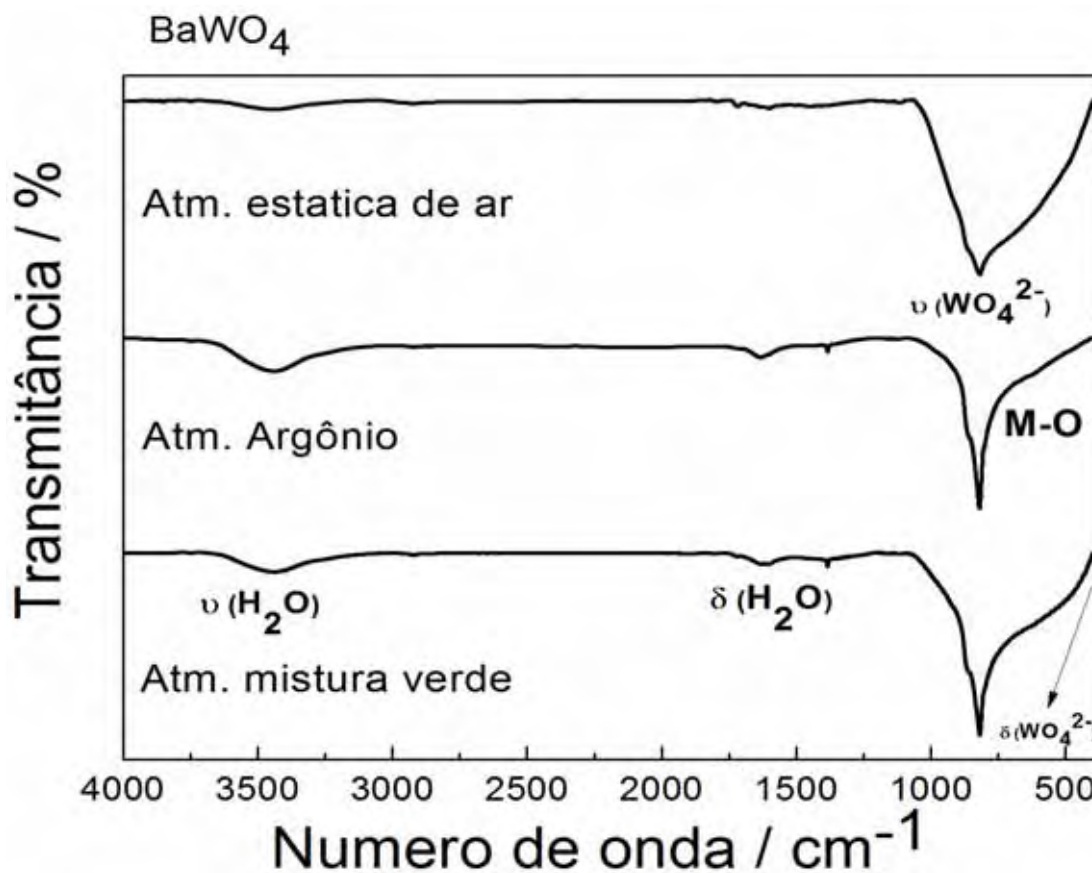
Na Figura 22 estão os espectros FTIR das amostras puras tratadas em diferentes atmosfera de tratamento térmico. A atmosfera estática de ar é um ambiente fortemente redutor devido à presença dos produtos de decomposição da matéria orgânica que pode provocar mudanças no número de oxidação dos átomos de tungstênio ( $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ ) e oxigênio ( $O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2$ ). A equação a seguir representa a ideia em questão:



Logo, as vacâncias de oxigênio formadas contribuem com o alargamento da banda na região entre 400-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Em atmosfera de argônio se observa (Figura 22) a banda mais definida, ou seja, menor a probabilidade de mudanças no número de oxidação dos átomos de W e O e de vacâncias de oxigênio. A atmosfera de argônio além de ser inerte arrasta os gases redutores produzidos em decomposição.

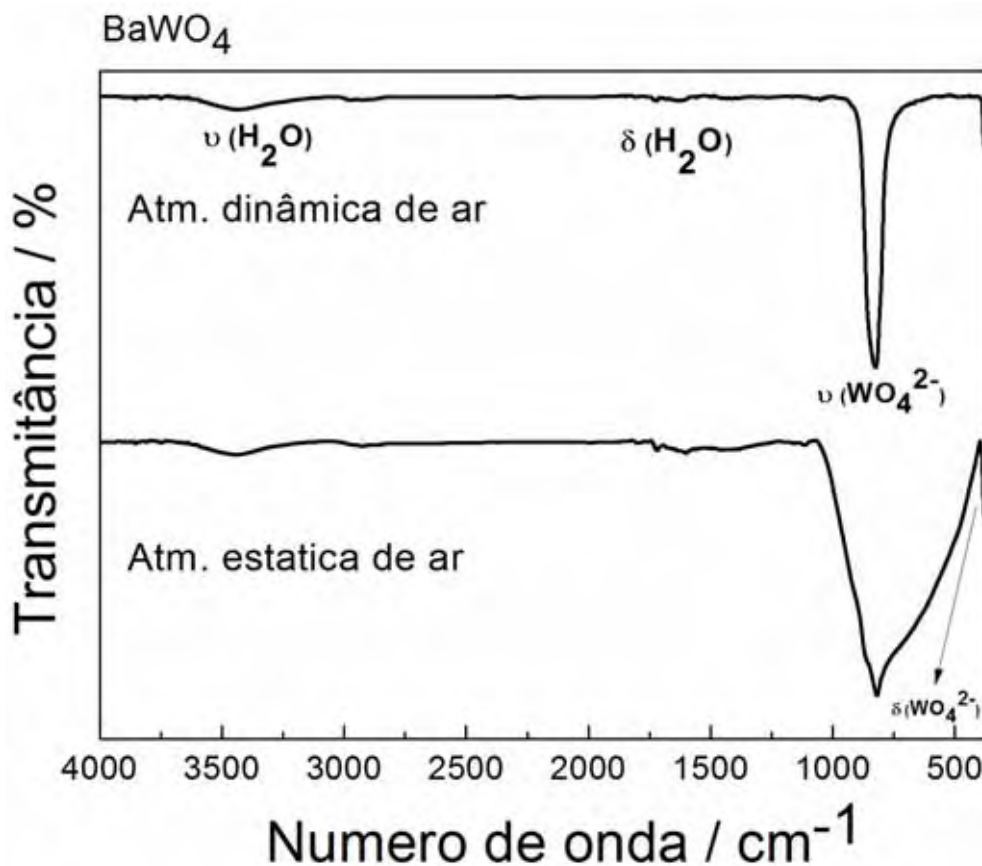


**Figura 22.** Espectros FTIR das amostras de BaWO<sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde.



Com o objetivo de explorar e investigar a existência de vacâncias de oxigênio (defeitos intrínsecos) na matriz BaWO<sub>4</sub> uma nova amostra foi preparada e calcinada em atmosfera dinâmica de ar (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Na Figura 23 está a comparação do perfil espectral da amostra obtida em atmosfera estática de ar e em atmosfera dinâmica.

**Figura 23.** Espectros FTIR das amostras de BaWO<sub>4</sub> nominalmente puras tratadas a 1100°C em atmosfera de ar (estática ou dinâmica).



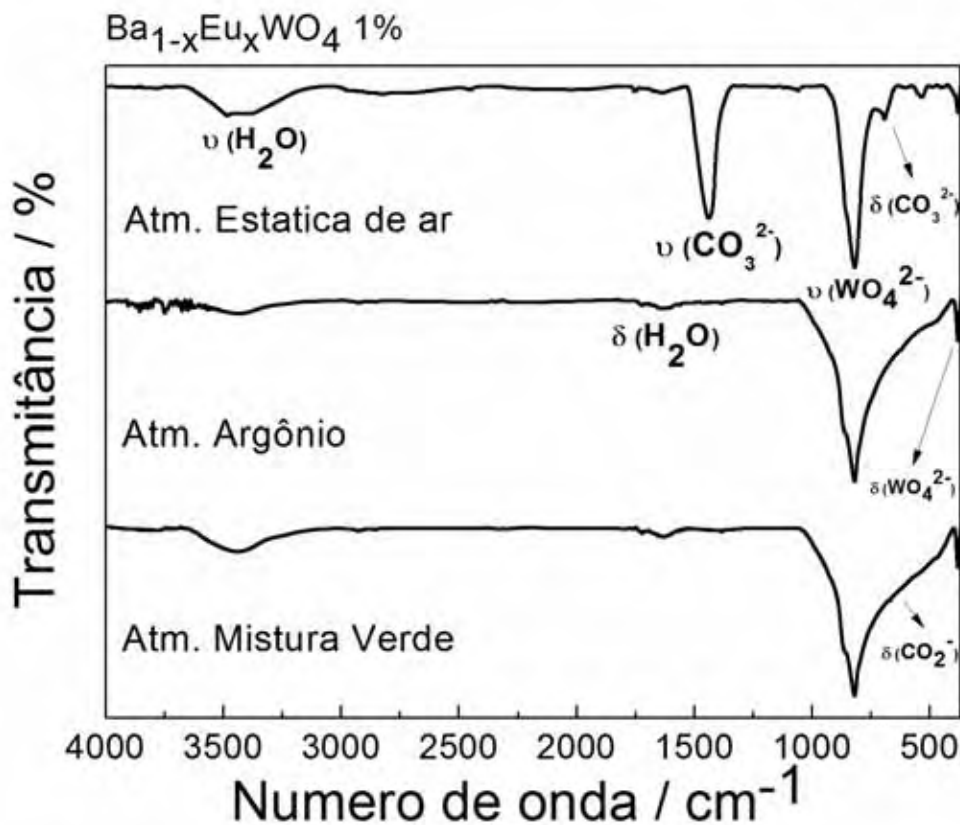
Analisando a Figura 23 é nítida a diminuição da largura e definição da banda referente ao estiramento da ligação W-O. A atmosfera dinâmica de ar arrasta os produtos de decomposição da matéria orgânica responsáveis por proporcionar um ambiente redutor não permitindo a formação de vacâncias e mudanças no nox dos íons formadores de rede W<sup>6+</sup>. Portanto, provavelmente a amostra possui menor número de defeitos intrínsecos em comparação com as demais amostras realizadas em condições diferentes. Dessa forma, a atmosfera estática de ar e mistura verde facilita a formação de defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio ou oxigênio intersticial).

#### 4.3.2 Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (sob diferentes atmosferas: estática de ar, argônio e mistura verde).

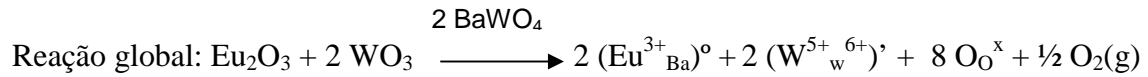
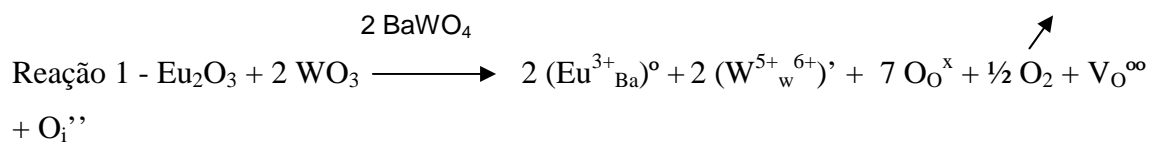
Na Figura 24 estão os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> tratadas a 1100°C dopadas com 1% em mol. A banda de intensidade fraca em torno de 3450 cm<sup>-1</sup> observada nas amostras é atribuída ao estiramento O-H de moléculas de água, provavelmente adsorvidas na superfície do material. As bandas observadas na região de menor energia (400 a 1000 cm<sup>-1</sup>) estão

relacionadas às vibrações metal-oxigênio. Os estiramentos assimétricos W–O em  $820\text{ cm}^{-1}$  e a  $930\text{ cm}^{-1}$  referentes ao estiramento simétrico W–O (ambas as vibrações pertencentes ao W–O do cátion  $\text{W}^{6+}$  tetracoordenado  $\text{WO}_4$ ) e deformação angular O – W – O em  $390\text{ cm}^{-1}$ . A atmosfera de tratamento térmico influencia no perfil espectral das amostras. A largura da banda referente aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação W–O são maiores para a atmosfera mistura verde que deve contribuir com maior número de defeitos (vacâncias de oxigênio, por exemplo) distorcendo os ânions  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Assim, aumentando a largura da banda na região entre  $820\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ . Outro aspecto a analisar é a comparação dos espectros das amostras dopadas com os espectros das amostras puras. A largura da banda na região compreendida entre  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  diminuiu em todas as amostras dopadas com menores concentrações de dopante tratadas em diferentes atmosferas de tratamento térmico (em atmosfera estática de ar esse efeito é mais significativo) indicando que a inserção de dopante provoca defeitos extrínsecos na matriz que compensam parte dos defeitos intrínsecos (vacâncias de oxigênio, como discutido anteriormente com relação aos resultados apresentados na Figura 23). Mas, o aumento da concentração de dopante (ver Figura 25) provoca no sistema um número maior de defeitos extrínsecos, ou seja, aumento da introdução de cargas positivas resultantes da substituição de íons  $\text{Ba}^{2+}$  por íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz alargando novamente a banda na região de menor energia. Portanto, os defeitos intrínsecos não são (nesse caso) compensados satisfatoriamente. Apenas para a amostra com tratamento térmico em atmosfera estática foi observado bandas de íons carbonato  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$  em  $1430\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 24.** Espectros FTIR das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ .

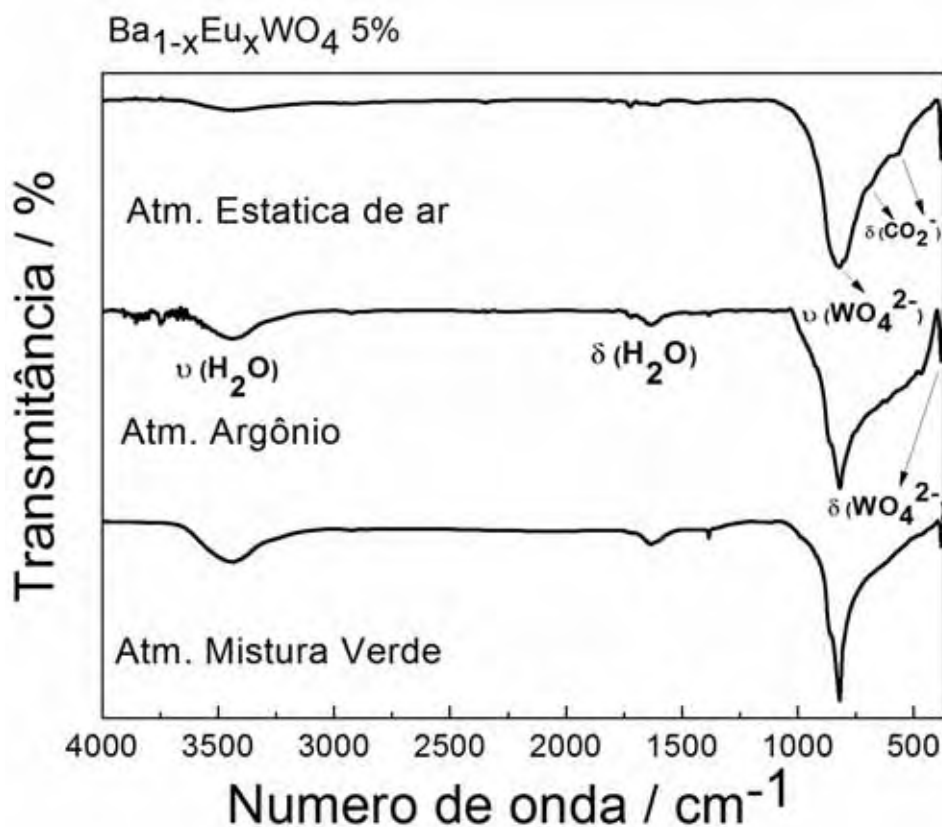


Os resultados apresentados na Figura 25 são semelhantes aos apresentados na Figura 24 com a diferença que o aumento da concentração de íons  $Eu^{3+}$  apenas não contribuiu com o alargamento da banda referente aos estiramentos da ligação W-O em atmosfera de mistura verde. Esse dado pode corroborar com a hipótese da redução dos íons  $W^{6+}$  a íons  $W^{5+}$  (ver DRX que possui plano (hkl) com intensidades diferentes em comparação com as demais amostras com tratamento térmico em atmosfera estática de ar ou argônio), ou seja, pode estar ocorrendo à compensação de carga positiva resultante da substituição de íons  $Ba^{2+}$  por íons  $Eu^{3+}$  através da redução do íon  $W^{6+}$  a  $W^{5+}$ , de acordo com a reação global abaixo:



Em outras palavras, o dopante favorece a compensação de defeitos intrínsecos na matriz, mas a substituição de íons  $\text{Ba}^{2+}$  por íons  $\text{Eu}^{3+}$  introduz no sistema defeitos extrínsecos (cargas positivas como explicado anteriormente). Dessa forma, o sistema encontra como solução para a compensação da carga positiva, a redução dos íons  $\text{W}^{6+}$  a íons  $\text{W}^{5+}$  e oxidação de íons óxido a gás oxigênio, ou seja, a matriz torna-se deficiente em oxigênio. Esse fenômeno é favorecido com o aumento da concentração de dopante provocando mudanças significativas nos tetraedros distorcidos  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , pois podem estar presentes arranjos moleculares diferentes como  $[\text{WO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^{\circ\circ}]$  e  $[\text{WO}_3 \cdot \text{O}_\text{i}'']$ .

**Figura 25.** Espectros FTIR das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .

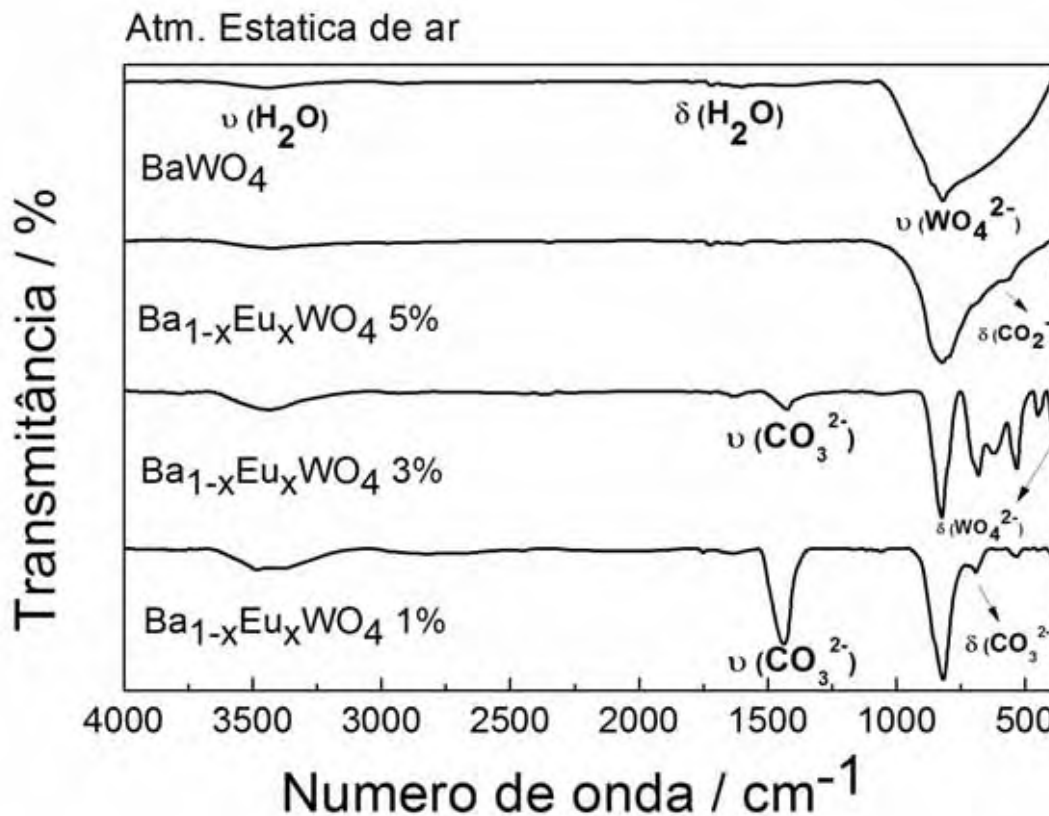


#### 4.3.3 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sob atmosfera estática de ar, influência da concentração de dopante).

A fim de estudar e elucidar melhor o efeito da concentração de dopante na matriz  $BaWO_4$ , na Figura 26 está os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  contendo diferentes concentrações de dopante tratadas em atmosfera estática de ar. Bandas de íons  $CO_2^-$  podem estar presentes na região de  $500-890\text{ cm}^{-1}$  que podem sobrepor-se com bandas características do estiramento assimétrico e simétrico W-O formando uma banda larga na região de menor energia devido a essas impurezas presentes nas amostras obtidas pelo método Pechini.

Um fator para a atribuição de bandas de íons  $CO_2^-$  sobreposta às bandas de W-O estão relacionados com os relatos de HANUZA (apresentados no início dessa seção), ou seja, a sheelita não apresentaria bandas na região na qual o ânion apresenta.

**Figura 26.** Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de  $\text{BaWO}_4$  nominalmente pura e dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  (sem compensação de cargas e atmosfera estática de ar).



Observa-se que a menor concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  (1% em mol) provoca em relação à amostra não dopada o estreitamento e definição da banda na região de menor energia  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  referente aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação W-O assim como provavelmente não há sobreposição de bandas relacionadas a deformações angulares do íon  $\text{CO}_2^-$  na região de menor energia. Bandas de estiramentos de íons carbonato foram verificadas na região próxima entre  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ . Com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , 3% em mol, observa-se uma diminuição na banda referente ao estiramento de carbonato entre  $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ , porém deformações angulares do íon  $\text{CO}_2^-$  são detectados na região de menor energia. Finalmente, a dopagem com a maior quantidade de dopante, 5% em mol, assemelha-se bastante com o perfil da amostra nominalmente pura. Não é detectada a presença de bandas referentes ao estiramento de carbonato entre  $1400\text{-}1450$ , mas bandas de íons radicais  $\text{CO}_2^-$  são presenciadas na região entre  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Dessa forma, quantidades de dopante

maiores provocam uma distorção maior da cela unitária da matriz provocando um maior número de defeitos.

A substituição de íons  $\text{Ba}^{2+}$  por íons  $\text{Eu}^{3+}$  (íons heterovalentes) induz um excesso de cargas positivas que podem ser compensadas por íons carbonatos, ou seja, não distorcendo os ânions  $[\text{WO}_4^{2-}]$  diminuindo a largura da banda referente aos estiramentos W-O. Com o aumento da concentração de dopante a matriz não consegue compensar o aumento da carga positiva resultante da dopagem suficientemente (não há íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e devido ao ambiente fortemente redutor, íons radicais  $\text{CO}_2^-$  são capturados pelo sistema, porém a compensação ( $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{CO}_2^-$ ) não é satisfatória, logo outros arranjos moleculares são favorecidos distorcendo os sítios de  $\text{W}^{6+}$  alargando a banda de estiramentos simétrico e assimétrico da ligação W-O.

As vacâncias de oxigênio ou oxigênio intersticial podem levar a níveis adicionais no *bandgap* e também a presença e a ausência de tais íons  $\text{CO}_2^-$  são fundamentais para a luminescência com excitação por raios X (XEOL) dos materiais estudados e terão um enfoque posterior no tópico de discussão dos resultados de XEOL. As atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de tungstato de bário dopadas são apresentadas na Tabela 8.

A fim de explorar os defeitos intrínsecos e extrínsecos dos materiais dopados sem compensação de cargas ( $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ) uma amostra foi preparada e calcinada em atmosfera dinâmica de ar com a maior concentração de dopante, ou seja, 5% em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Na Figura 27 está a comparação dos perfis espectrais obtidos em atmosfera estática ou dinâmica de ar. A partir dos resultados obtidos na Figura 27 é nítida a diminuição da largura e definição da banda na região entre  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , ou seja, a amostra tratada em atmosfera dinâmica de ar possui menor número de defeitos provavelmente pela atmosfera dinâmica arrastar os gases redutores produzidos durante a calcinação da amostra. Não foi identificado a presença de íons carbonato e íons  $\text{CO}_2^-$ . O perfil obtido é semelhante ao da amostra nominalmente pura obtida em atmosfera de argônio (ver Figura 22).



**Tabela 8** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de BaWO<sub>4</sub> nominalmente puras e dopadas com 5% em mol de Eu<sup>3+</sup> obtidas em diferentes temperaturas.

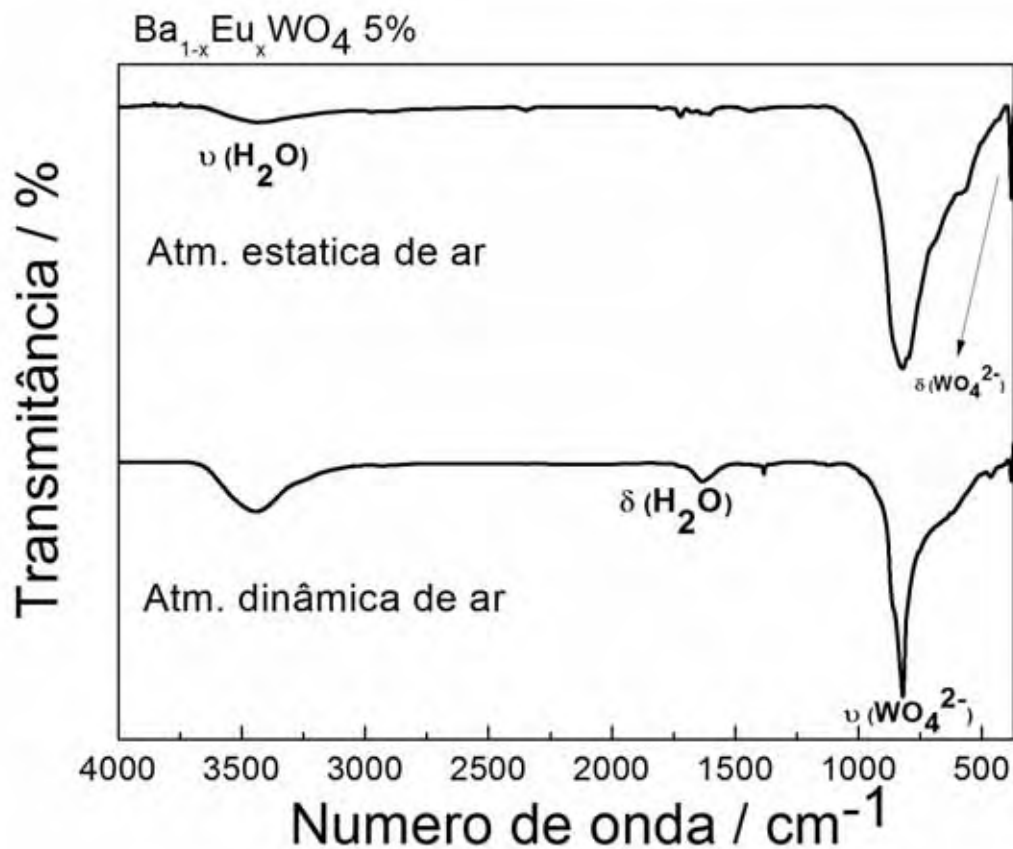
Atribuições	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ Referência
$\delta$ O-W-O do WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	390	380 - 420 <sup>a</sup>
$\delta$ O-C-O do CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	567-705	550 - 800 <sup>a</sup>
$\nu_{\text{as}}$ W-O do grupo WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	820	820 <sup>a,c</sup>
$\nu_{\text{s}}$ W-O do grupo WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	930	936 <sup>a</sup>
$\nu$ CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1430	1400-1450 <sup>a</sup>
$\delta$ HOH da água	1590	1650 <sup>a</sup>
$\nu_{\text{s}}$ CO <sub>2</sub>	2350	2340 <sup>b</sup>
$\nu$ OH da água	3450	3430 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nakamoto, 2007

<sup>b</sup> Barros, 2012

<sup>c</sup> Ming-G., Ying-Jie, 2007

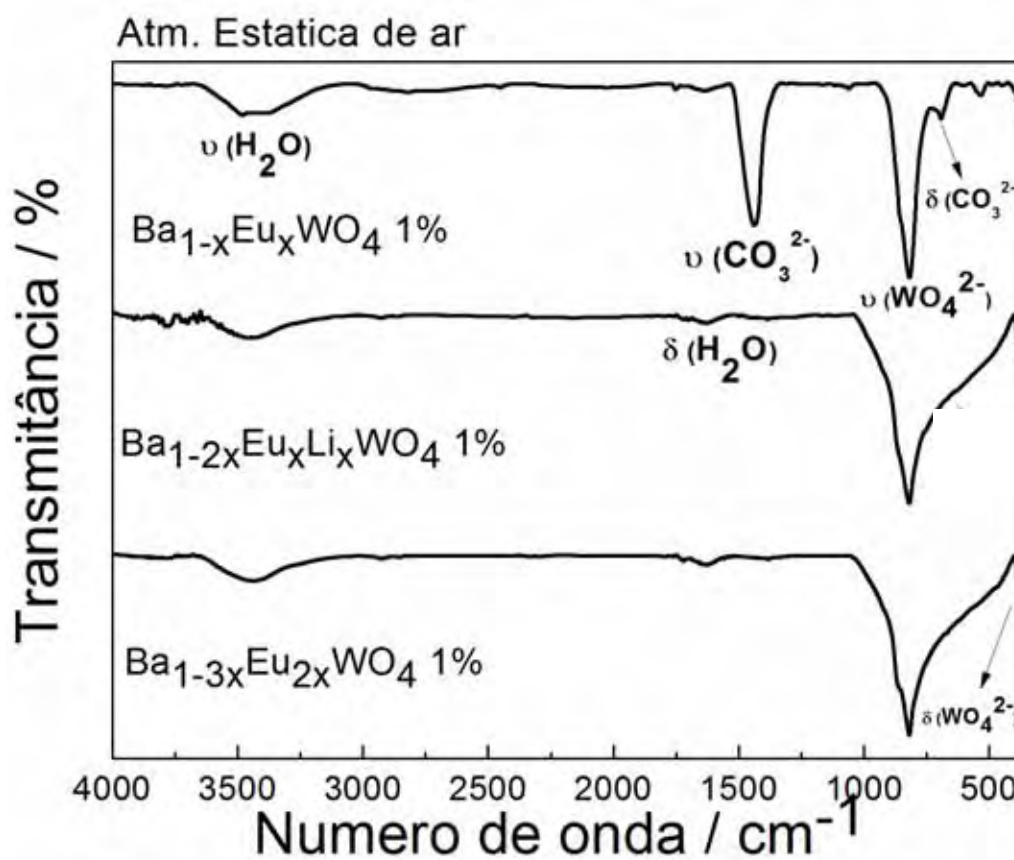
**Figura 27.** Espectros FTIR das amostras de Ba<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> dopadas com 5% em mol de íons Eu<sup>3+</sup> tratadas a 1100°C em atmosfera de ar (estática e dinâmica).



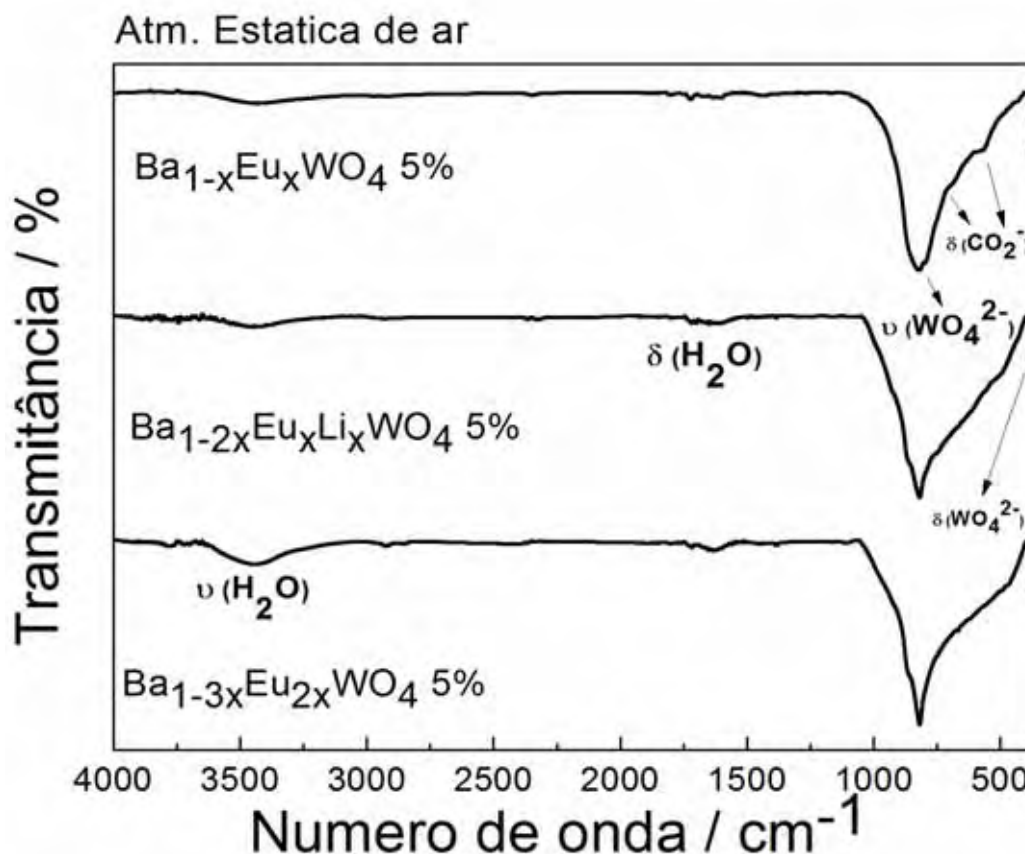
4.3.4  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (sob atmosfera estática de ar).

Na Figura 28 e 29 estão respectivamente representados os perfis espectrais das amostras  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas),  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas com íons  $Eu^{3+}$ ) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas com íons  $Li^+$ ) dopados com 1 e 5% de íons európio tratados a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar.

**Figura 28.** Espectros FTIR das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$



**Figura 29.** Espectros FTIR das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar dopadas com 5% em de  $Eu^{3+}$ .



Os perfis espectrais observados são semelhantes aos espectros representados na Figura 24 e a discussão é válida também para essa situação. As atribuições das bandas observadas às vibrações podem ser consultadas na Tabela 8.

Com o objetivo de explorar a compensação de cargas na matriz  $BaWO_4:Eu^{3+}$  na Figura 28 estão representados os espectros das amostras  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas),  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas com íons  $Eu^{3+}$ ) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas com íons  $Li^+$ ) dopados com 1% de íons európio tratados a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar.

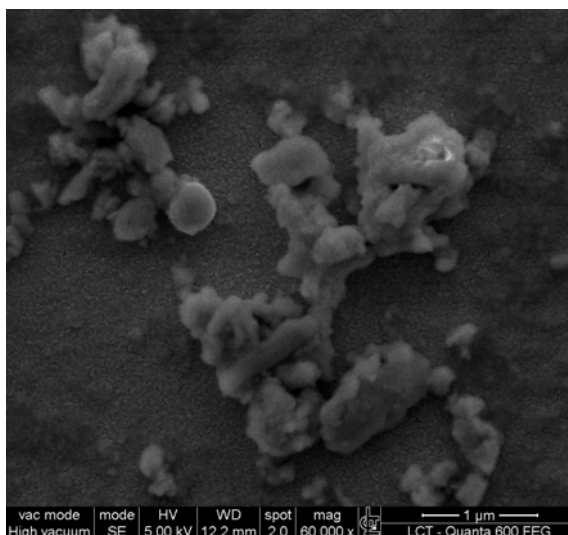
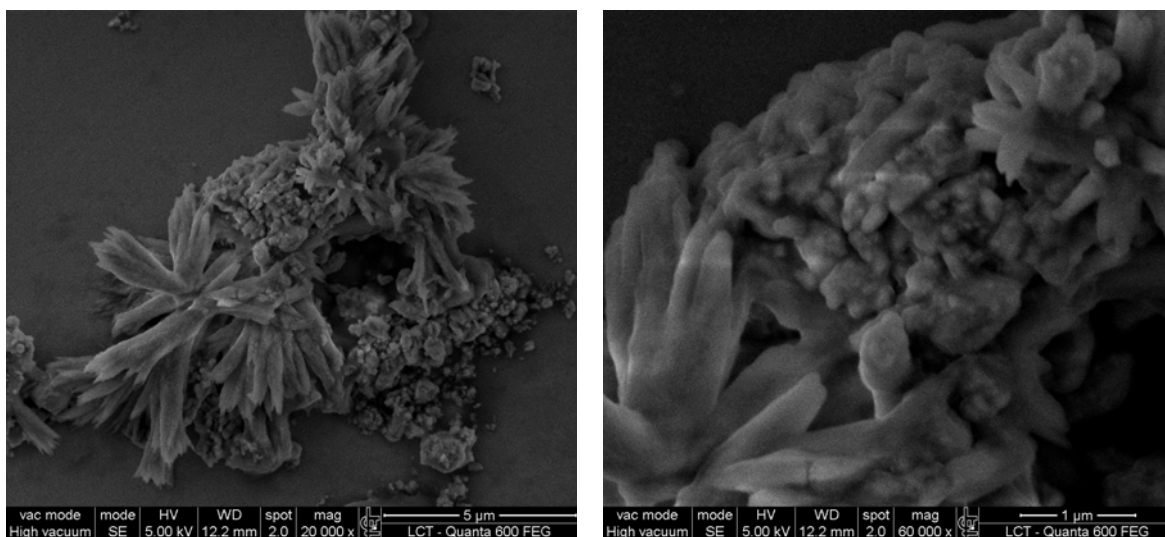
Analisando a Figura 28 observa-se que a compensação de cargas na matriz com apenas íons  $Eu^{3+}$  ( $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$ ) ou compensando com íons  $Eu^{3+}$  e  $Li^+$  ( $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ ) proporciona o alargamento da banda na região de menor energia  $400-1000\text{ cm}^{-1}$  referente aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação W-O indicando que os ânions  $[WO_4^{2-}]$  são fortemente distorcidos e outros arranjos moleculares podem estar sendo formado em razão dos mecanismos de compensação de carga (fenômeno

observado anteriormente nos espectros RAMAN). Bandas de estiramentos de íons carbonato foram verificadas na região próxima entre  $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  apenas para as amostras que não foram realizadas a compensação de cargas, ou seja,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ . O perfil espectral com a compensação de cargas assemelha-se bastante com o espectro da amostra nominal e também com a criação de defeitos na matriz onde se observa uma banda larga na região de menor energia entre  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Os demais espectros das amostras obtidas no trabalho estão no Apêndice D no final da dissertação.

#### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

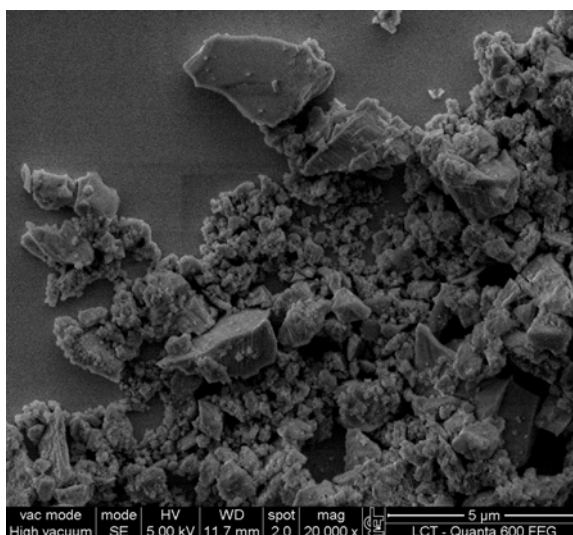
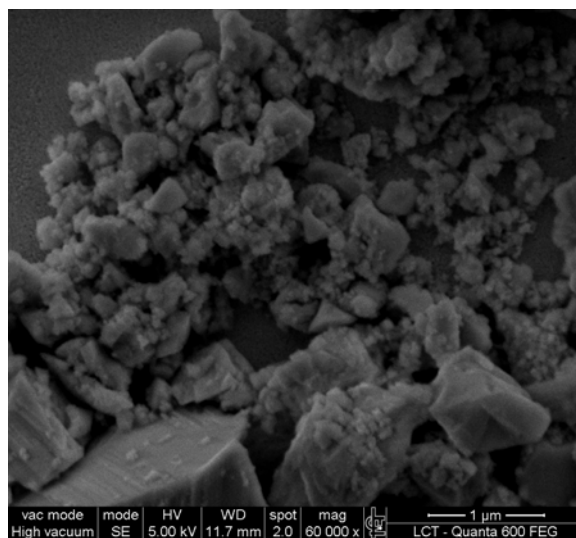
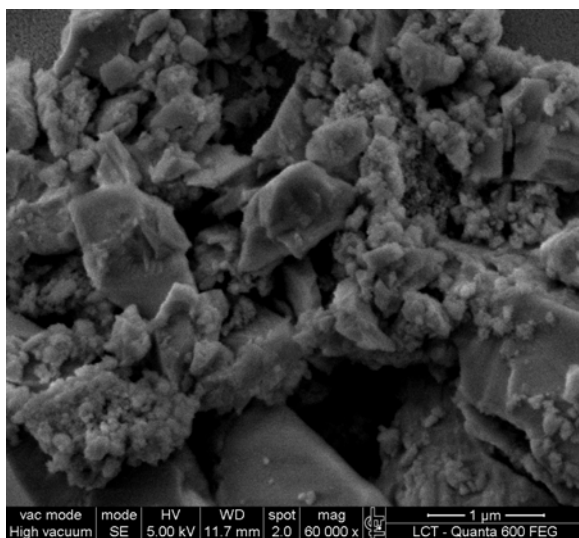
Na Figura 30 estão representadas as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) do composto nominalmente puro com tratamento térmico em atmosfera estática de ar. As fotomicrografias revelam em sua maior parte, partículas com forma de agulhas. Há certa homogeneidade na distribuição de forma, fato que pode favorecer a formação de agregados.

**Figura 30.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4$  nominalmente pura com tratamento térmico em atmosfera estática de ar a  $1100^\circ\text{C}$ .

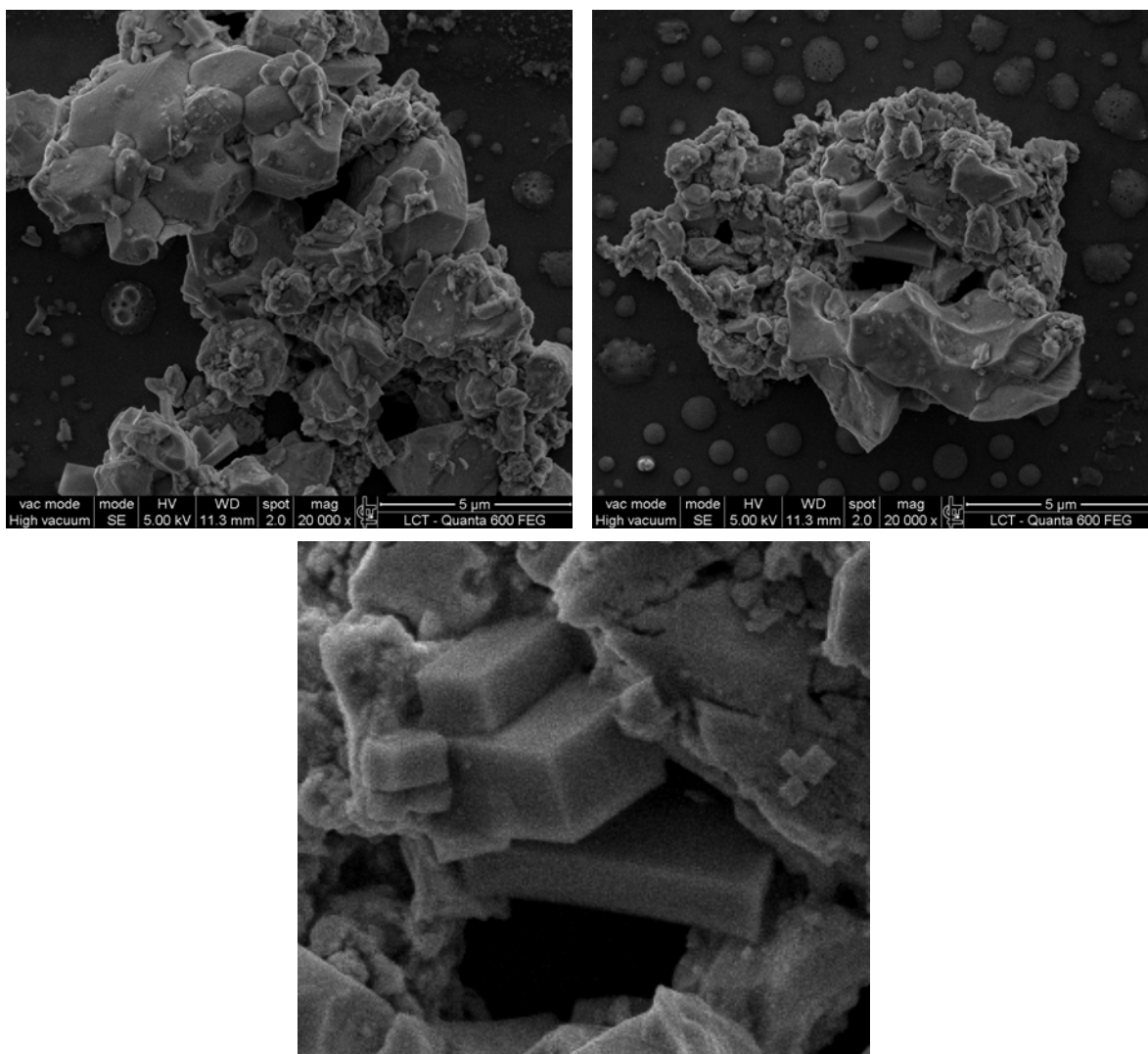


As fotomicrografias para os compostos dopados com 1 e 5% de  $\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas obtidos em atmosfera estática de ar) estão representadas respectivamente nas Figuras 31 e 32. A dopagem com íons  $\text{Eu}^{3+}$  influenciou significativamente na morfologia das partículas. As partículas possuem forma definida, sendo possivelmente agregados de partículas esféricas menores (há início de sinterização e formação de pescoços) como pode ser observado. A distribuição de partículas é parcialmente homogênea, observa-se uma capacidade de formação de agregados e empacotamentos densos. Em alguns casos observa-se a formação de partículas em forma de paralelepípedos, como mostrado na ampliação da Figura 32. A aglomeração observada pode estar relacionada com o aumento da colisão (taxas pequenas) entre as partículas devido à alta temperatura empregada no tratamento térmico das amostras. O processo de aglomeração também pode ser acelerado pela formação de um polímero, devido à adição de etilenoglicol durante a síntese dos compostos.

**Figura 31.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  1% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera estática de ar) a  $1100^\circ\text{C}$ .

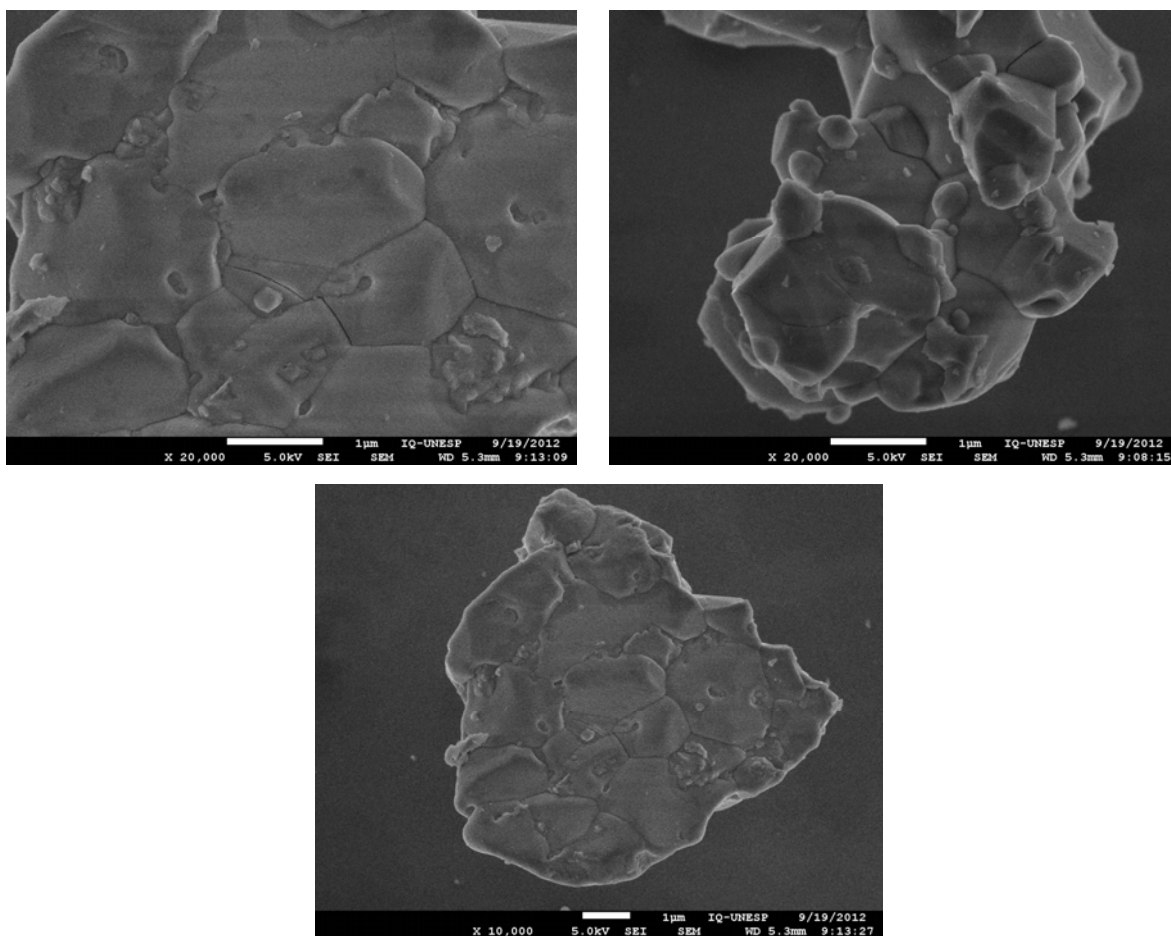


**Figura 32.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  5% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera estática de ar) a  $1100^\circ\text{C}$ .

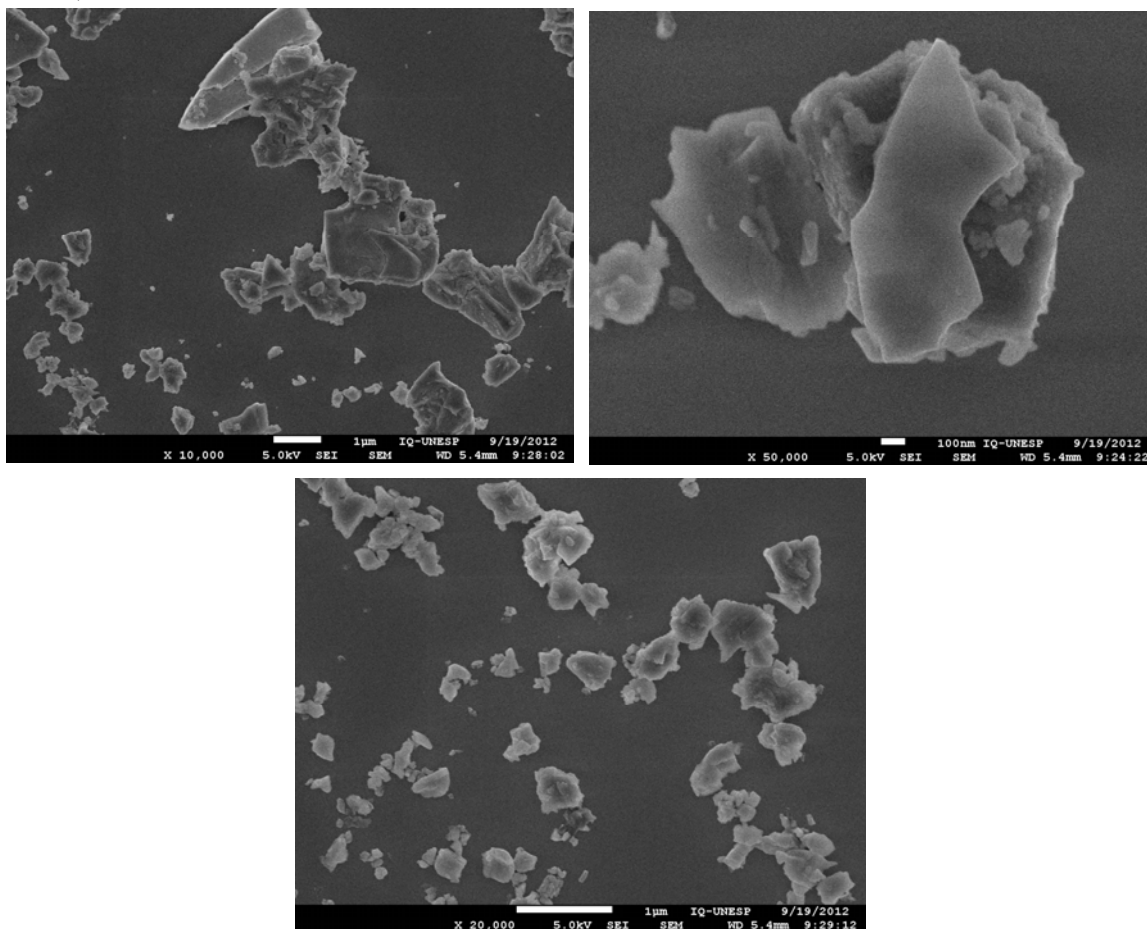


Resultados semelhantes foram obtidos das amostras com tratamento térmico em atmosfera de argônio e mistura verde, respectivamente, representados nas Figuras 33 e 34.

**Figura 33.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  5% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera de argônio) a  $1100^\circ\text{C}$ .



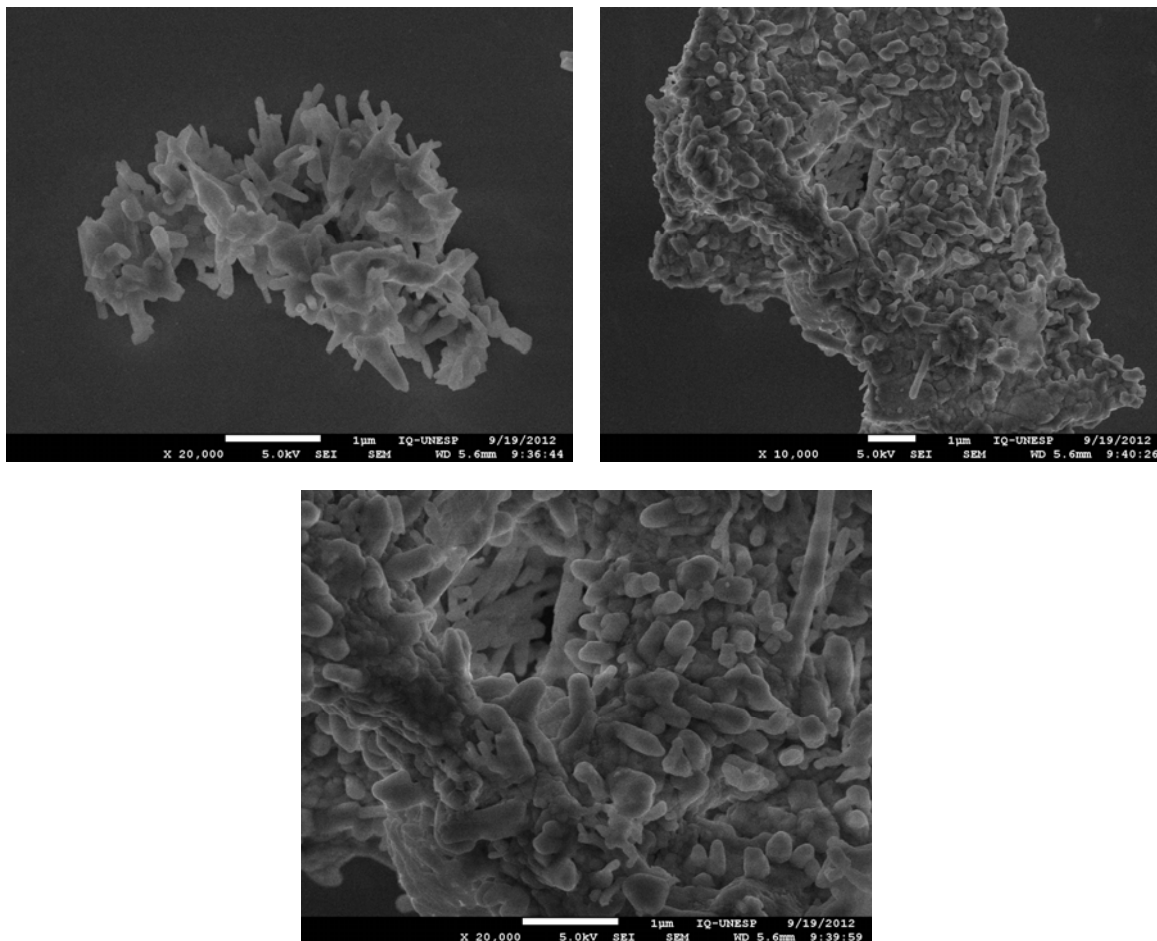
**Figura 34.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  5% (sem compensação de cargas obtida em atmosfera mistura verde) a  $1100^\circ\text{C}$ .



Com relação às amostras codopadas, o codopante ( $\text{Li}^+$ ) proporcionou mudança na morfologia das partículas. As partículas possuem maior uniformidade em comparação com as amostras sem compensação de cargas e apresentam formas semelhantes a pequenos bastões como pode ser observado na Figura 35.

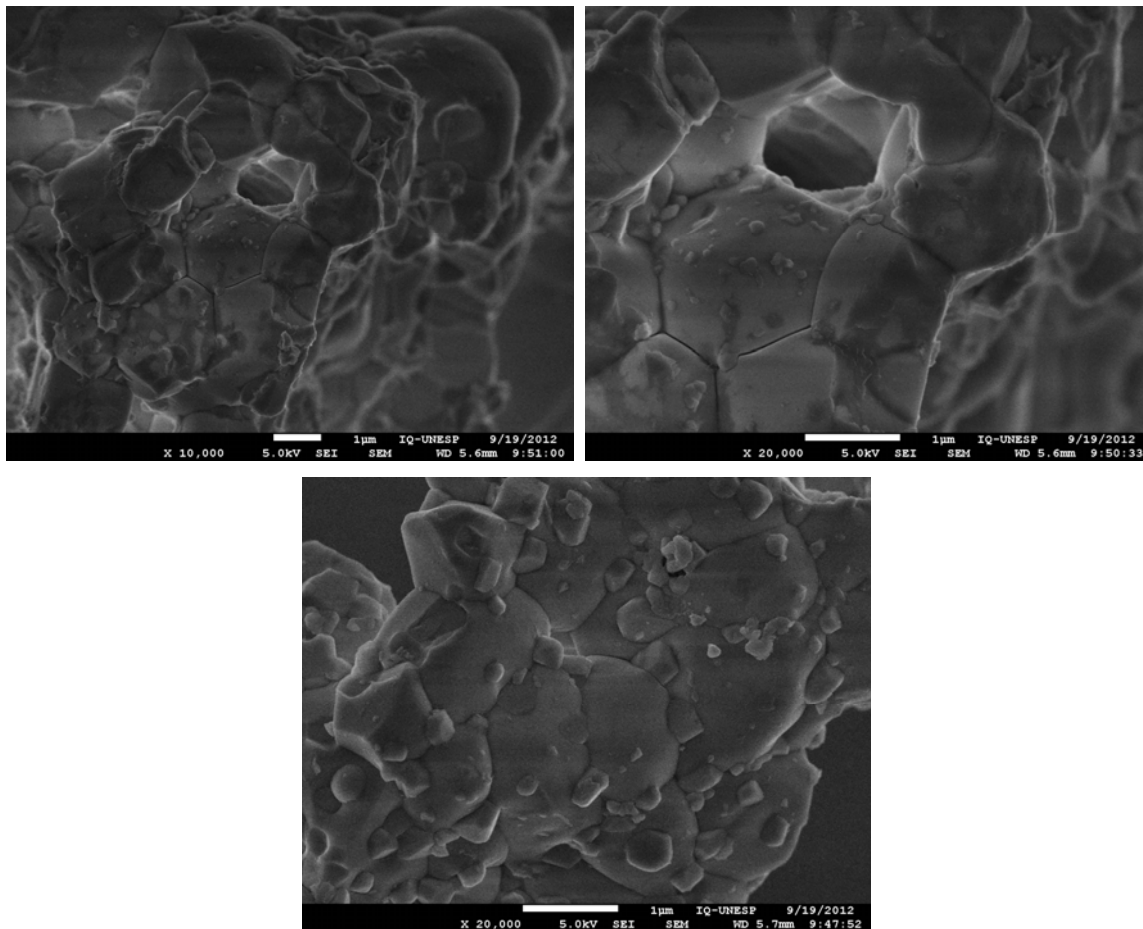


**Figura 35.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  5:5% (com compensação de cargas com íons  $\text{Li}^+$  obtida em atmosfera estática de ar) a  $1100^\circ\text{C}$ .



Na Figura 36 estão as fotomicrografias da amostra  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  5% com compensação de cargas apenas entre íons  $\text{Ba}^{2+}$  e íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 36.** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  5% (com compensação de cargas apenas entre íons  $\text{Ba}^{2+}$  e íons  $\text{Eu}^{3+}$  obtida em atmosfera estática de ar) a  $1100^\circ\text{C}$ .



Observa-se que os compostos  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  também formam aglomerados como os demais casos e também a capacidade na formação de partículas em forma de hexágonos.

#### 4.5. Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

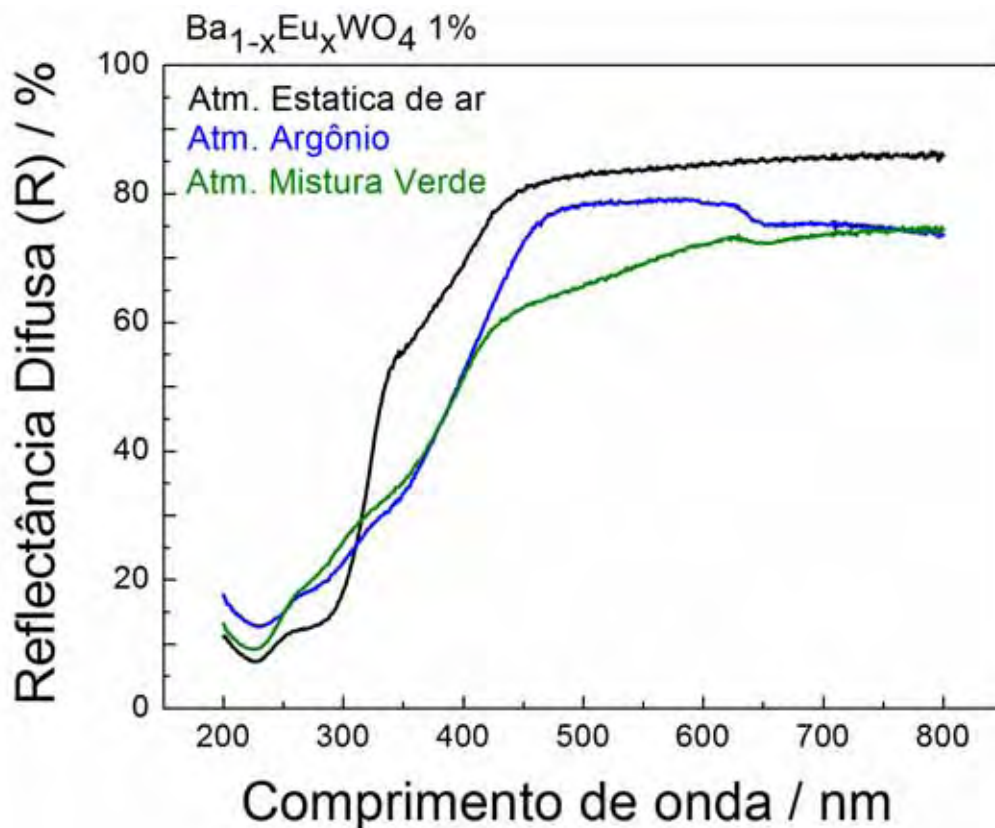
Os espectros DRS podem mostrar a influência dos defeitos, mas não pode indicar a sua natureza. A diminuição do *bandgap*,  $E_g$ , pode ser atribuída a defeitos e/ou distorção no comprimento e no ângulo de ligação que produzem níveis eletrônicos extras localizados na região de energia entre banda de valência e banda de condução  $E_g$  do material. Os modelos teóricos (LONGO, 2008) indicam que os átomos formadores da rede (tungstênio, W) produzem defeitos profundos no *bandgap*, enquanto que no modificador de rede (bário, Ba) produzem defeitos rasos no *bandgap*. Outro dado importante na literatura está relacionado com a probabilidade da criação de vacâncias de

oxigênio que são mais favoráveis de ocorrer comparado com vacâncias de cátion devido a mobilidade especial que os átomos de oxigênio possuem na estrutura scheelita.

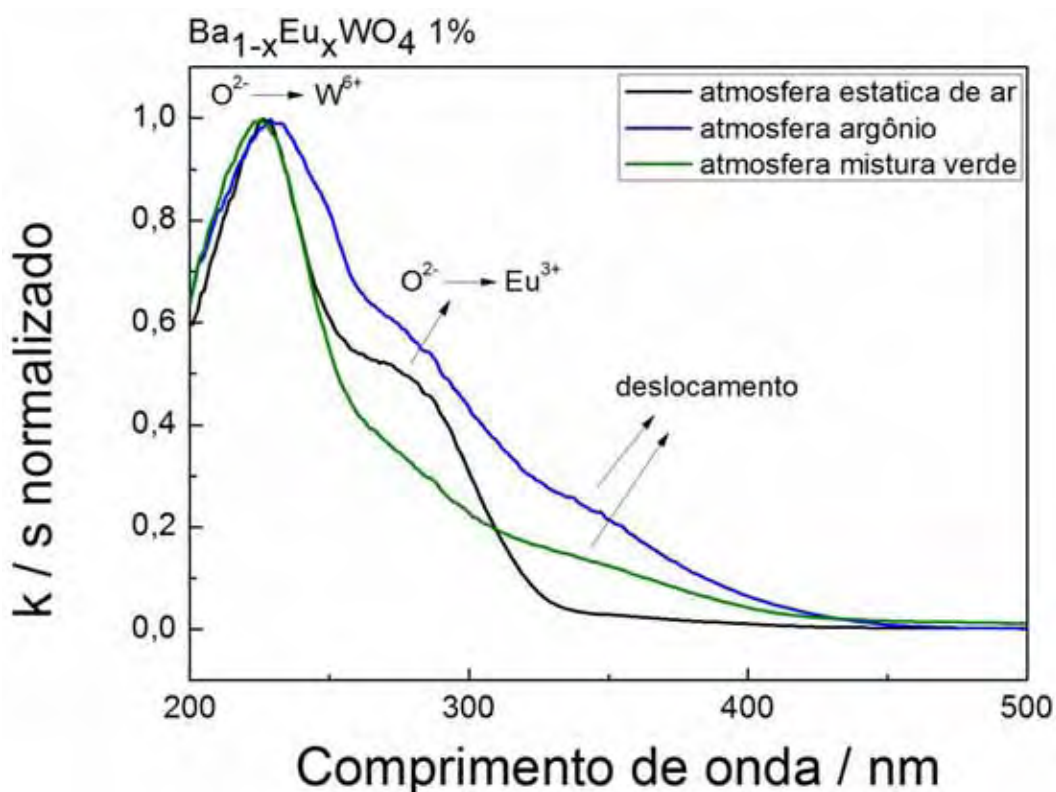
#### 4.5.1 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sob diferentes atmosferas: estática de ar, argônio e mistura verde).

As amostras de  $BaWO_4$  preparadas na mesma faixa de temperatura (1100°C), sem compensação de cargas e atmosfera de tratamento térmico diferentes apresentam perfis semelhantes como pode ser observado na Figura 37. Há um deslocamento no comprimento de onda em função da mudança da atmosfera de tratamento térmico. As amostras tratadas em atmosfera de mistura verde e argônio possuem maiores deslocamentos para comprimentos de onda maiores, ou seja, menor energia. LONGO et al (2008) estudaram a influência de defeitos rasos e profundos no bandgap para alguns compostos da estrutura scheelita e concluíram que o aumento do número de vacâncias de oxigênio no material, por exemplo  $[WO_3 \cdot V_O^{\bullet\bullet}]$ , desloca para comprimentos de onda maiores (menor energia) que está relacionado a covalência. Devido ao aumento da covalência a interação entre os elétrons não compartilhados é menor e a nuvem de elétrons se expande. Isto é conhecido como efeito nefelauxético. Essa observação sugere que a amostra tratada em atmosfera de mistura verde possui um maior número de vacâncias de oxigênio (maior número de defeitos profundos). Não se pode descartar também a formação de íons  $W^{5+}$  que foram propostos a partir dos resultados anteriores que contribuem com o deslocamento do perfil espectral. Esse resultado corrobora com os dados obtidos nos espectros RAMAN e tamanho médio de cristalito (menores valores obtidos) já discutido anteriormente.

**Figura 37.** Espectros DRS das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ .

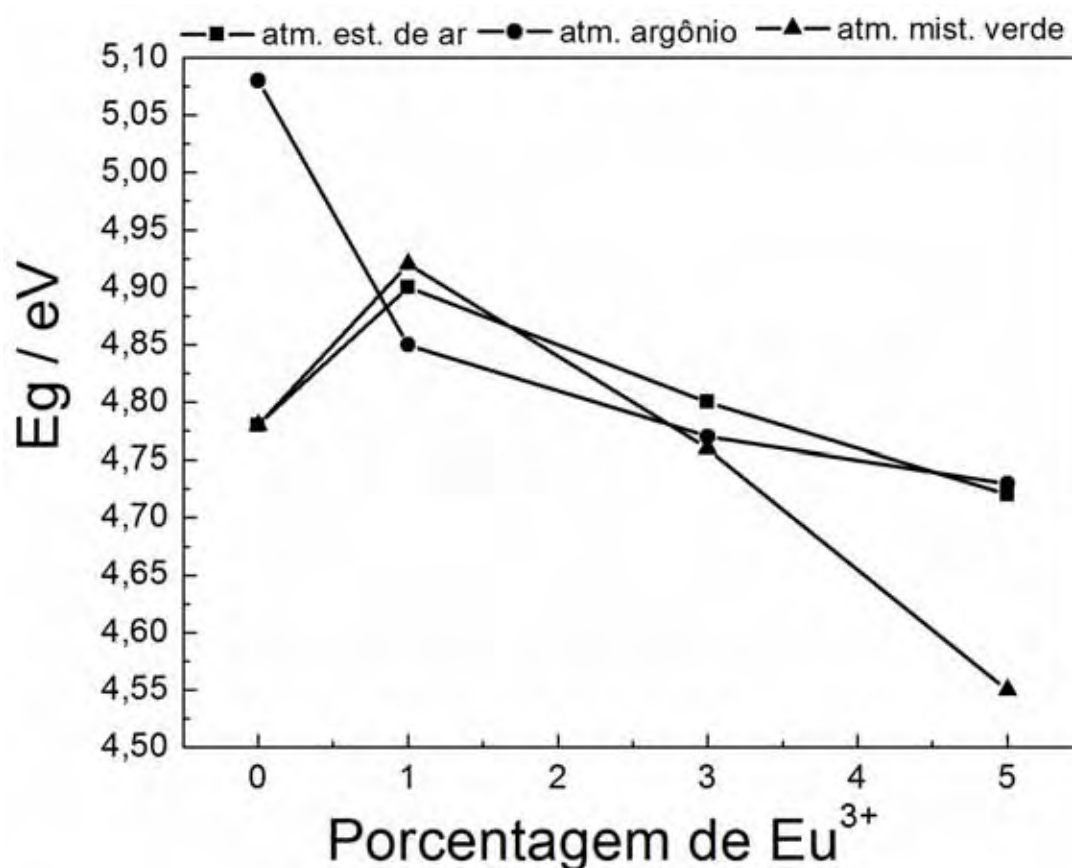


**Figura 38.** Espectro de absorção na região UV-VIS, das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$  calculado a partir dos espectros de XRS pelo método de Kubelka-Munk descrito na seção 3.5.5.



A partir dos espectros de reflectância difusa foram obtidos os valores de *bandgap* ( $E_g$ ) (Figura 39) encontrados através da linearização de Tauc (WOOD, D.L; TAUC, J., 1972), para todos os materiais obtidos nesse trabalho. Os valores encontrados estão de acordo com as observações obtidas com as análises dos perfis espectrais e estão coerentes com os valores relatados na literatura. (ZHAO, 2010), calculou valores médios próximos a 4,6 eV para  $\text{PbWO}_4$  e (LONGO, 2008) obteve valores próximos a 4,0 – 4,2 eV para  $\text{CaWO}_4$ .

**Figura 39.** Valores de *bandgap* ( $E_g$ ) dos pós  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  em função da porcentagem de íons európio e da atmosfera de tratamento térmico a 1100°C.



Analisando os valores de *bandgap* dos compostos obtidos, observa-se que o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz causa pequena diminuição do valor do *bandgap*. A diminuição da energia de *gap* foi associada por WOOD e TAUC (1972) à existência de bandas de estados localizados no *bandgap* (região proibida) causada por deformações na estrutura. Este comportamento indica que a densidade de estados localizados no *bandgap* da amostra dopada com 5% em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$  é maior que as

densidades presentes na amostra contendo 3% em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$  assim como esta última possui maior densidade que a amostra contendo apenas 1% em mol de dopante. Este resultado está de acordo com as observações feitas pelos difratogramas de raios X, cálculos da FWHM, tamanho médio do cristalito, espectros RAMAN e espectroscopia vibracional na região do infravermelho que revelaram um maior número de defeitos nas amostras contendo a maior concentração de dopante (5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ). Outra observação importante através do estudo dos valores de *bandgap* obtidos está em relação com a atmosfera de tratamento térmico das amostras. A amostra nominalmente pura (atmosfera argônio) possui o maior valor de  $E_g$  (é a mais cristalina veja XRD e melhor ordenamento a curto alcance como observado nos espectros de FTIR).

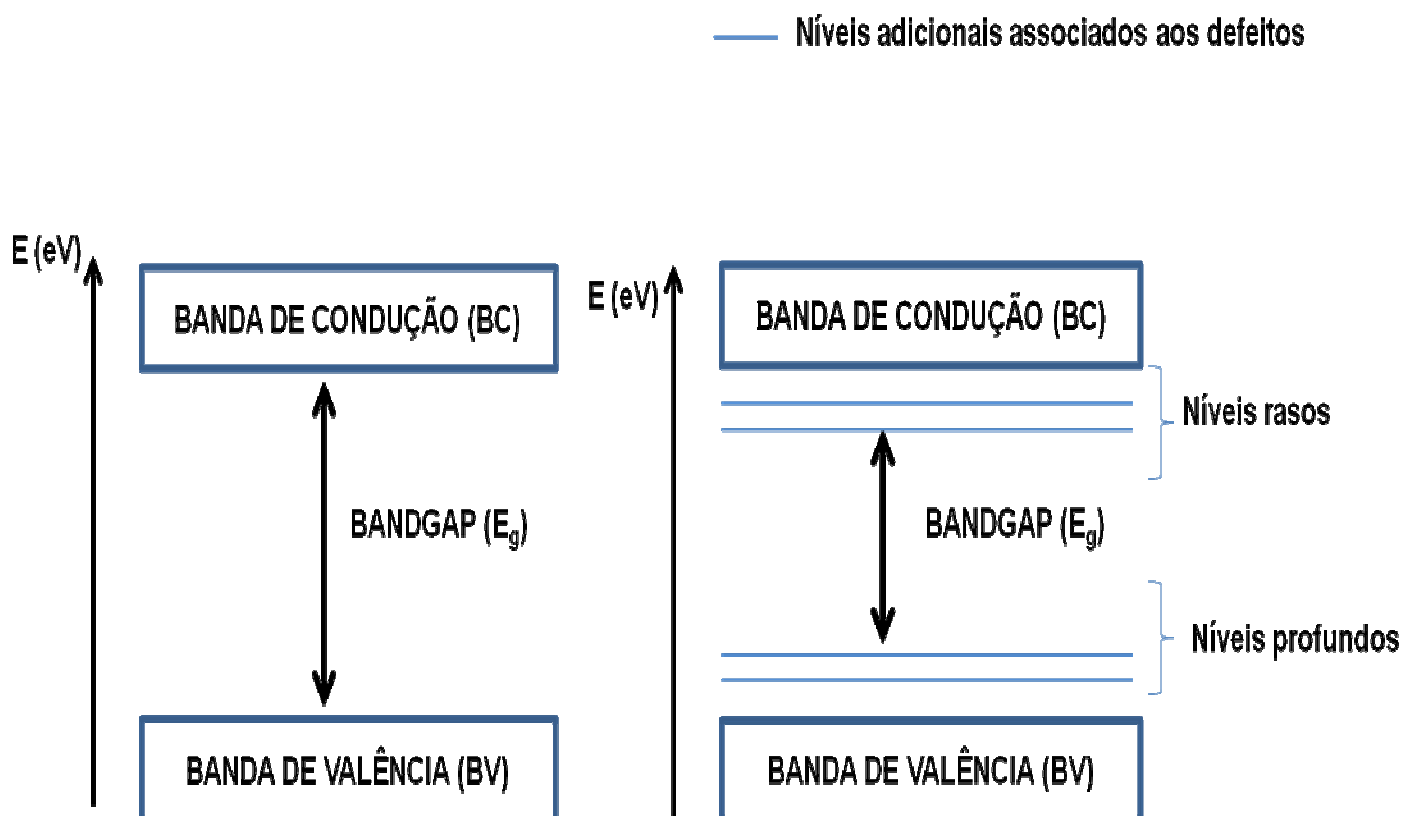
De acordo com alguns autores (LAGUTA, 2003) (LIU, 2002), as vacâncias de oxigênio na matriz  $\text{AWO}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$  ou  $\text{Ba}$ ) podem ser as responsáveis pelo abaixamento do valor do *bandgap* devido a criação de níveis adicionais.

Como discutido anteriormente as scheelitas são compostos formados por grupos  $\text{WO}_4^{2-}$  ( $W$  é formador de rede) e vacâncias de oxigênio podem ser criadas [ $\text{WO}_3 \cdot \text{V}_{\text{O}^{\circ}}$ ] na notação de Kroger-Vink, ao mesmo tempo que os cátions metálicos (no caso desse trabalho  $\text{Ba}^{2+}$ ) são circundados por oito átomos de oxigênio, podendo formar [ $\text{BaO}_7 \cdot \text{V}_{\text{O}^{\circ}}$ ]. De acordo com os espectros RAMAN obtidos e já discutidos os cátions metálicos idealmente tendem a formar [ $\text{BaO}_8$ ], mas podem apresentar números de coordenação diferentes antes da configuração ideal. Nesse processo, novos estados localizados aparecem no *bandgap* como defeitos superficiais (rasos). A distorção entre átomos de oxigênio também ocorre no ânion [ $\text{WO}_3 \cdot \text{V}_{\text{O}^{\circ}}$ ], esses defeitos (profundos) emergem e novos níveis de energia são criados, contribuindo, então, para a redução do valor do *bandgap*. Portanto, o aumento da porcentagem de dopante (íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) deve contribuir para um aumento na desordem da estrutura cristalina. Em outras palavras, o número de defeitos compensados não é suficiente em relação à desorganização que ocorre na estrutura cristalina na matriz de estudo com a incorporação de concentrações maiores de dopante. Na Figura 40 estão as representações do diagrama BV (banda de valência)  $\rightarrow$  BC (banda de condução) e os níveis (estados localizados) rasos e profundos que podem ser originados pelos defeitos formados na matriz.

A Tabela 9 compara os valores de *bandgap* obtidos para as amostras com tratamento térmico em atmosfera dinâmica e estática de ar. As amostras tratadas em atmosfera dinâmica de ar possuem maiores valores de  $E_g$  devido, provavelmente, ao

menor número de defeitos profundos (vacâncias de oxigênio), como evidenciados anteriormente nos espectros FTIR. Esse resultado corrobora com a proposta de que os defeitos profundos contribuirão com o abaixamento no valor de  $E_g$ . Tais defeitos são fundamentais na luminescência dos tungstatos que será abordado no próximo tópico.

**Figura 40.** (a) diagrama banda de valência (BV)  $\rightarrow$  banda de condução (BC) sem a presença de níveis localizados. (b) diagrama banda de valência (BV)  $\rightarrow$  banda de condução (BC) com a representação dos níveis profundos (relacionados ao grupo  $WO_4^{2-}$ ) e níveis rasos (relacionados ao grupo  $BaO_8$ ).



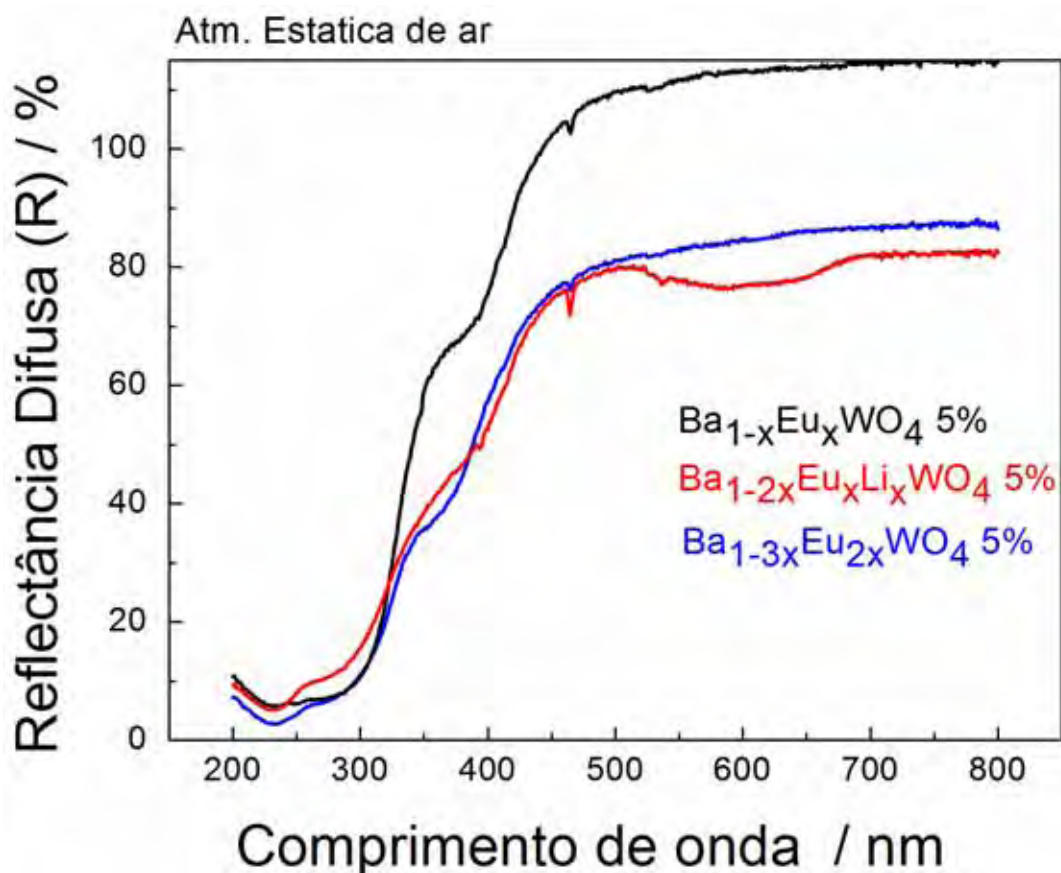
**Tabela 9.** Comparação dos valores de bandgap obtidos para as amostras puras e dopadas com tratamento térmico em atmosfera estática e dinâmica de ar.

Amostra	Atmosfera estática de ar / $E_g$ (eV)	Atmosfera dinâmica de ar / $E_g$ (eV)
$BaWO_4$	4,78	5,05
$Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ 5%	4,72	4,93

#### 4.5.2 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ , $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$ e $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ (sob atmosfera estática de ar).

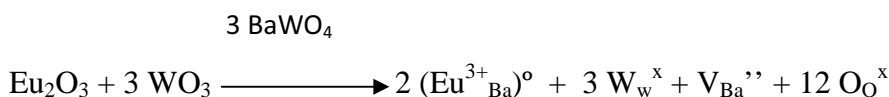
Com o objetivo de estudar o efeito da compensação de cargas na matriz  $BaWO_4:Eu^{3+}$  na Figura 41 estão representados os espectros das amostras  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas),  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas com íons  $Eu^{3+}$ ) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas com íons  $Li^+$ ) dopadas com 5% de íons európio tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar.

**Figura 41.** Espectros ERD das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar dopadas 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .



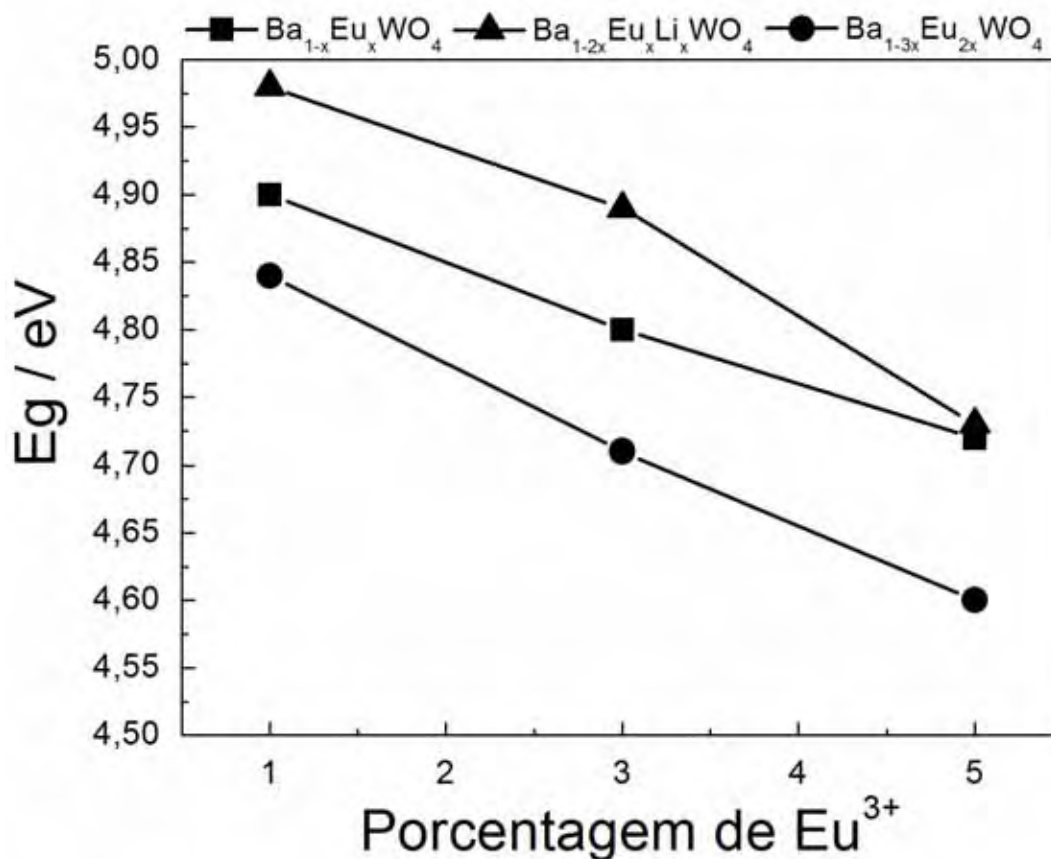
Outro tipo de defeito que pode explicar os valores calculados de *bandgap* das amostras codopadas (Figura 42) está relacionado com vacâncias de cátion, ou seja, a substituição de íons  $Ba^{2+}$  (divalente) por íons  $Eu^{3+}$  (trivalente) cria vacâncias de cátions (defeitos extrínsecos rasos) e distorções significativas nos tetraedros perto das vacâncias. A compensação de carga com a codopagem introduz defeitos que possuem bandas de absorções largas centradas em torno de 600 e 650 nm, cujo mecanismo proposto é:





Há um aumento sensível da intensidade das bandas (600-650 nm) quando comparadas as amostras  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  3,0:3,0 % com 5,0:5,0 %. Em princípio, o método utilizado na preparação das amostras tem a característica de introduzir defeitos pelo forte ambiente redutor gerado pela queima da matéria orgânica associado à resina precursora na formação do pó. Esses defeitos provavelmente estão ligados à formação de grupos tungstatos com deficiência em íons óxidos, isto é  $[\text{WO}_3]$ , provavelmente pela formação de vacâncias de oxigênio.

**Figura 42.** Valores de bandgap ( $E_g$ ) dos pós  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas),  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  (compensando cargas com íons  $\text{Li}^+$ ) em função da porcentagem de íons európio obtidos a 1100°C em atmosfera estática de ar.



A partir dos resultados obtidos na Figura 42 é observado que a amostra codopada com 1:1% de íons  $\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$  ( $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ ) possui o maior valor de  $E_g$  que pode ser explicado pela mobilidade de íons  $\text{Li}^+$  que pode compensar os defeitos

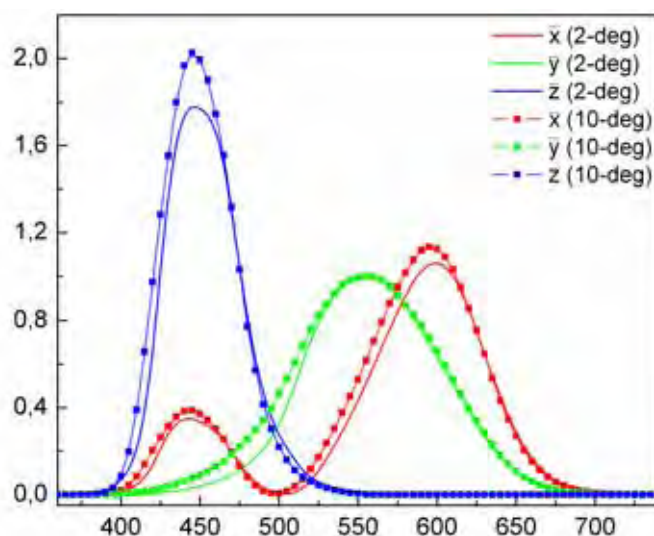
pontuais presentes na matriz. Com o aumento da concentração 3:3% e 5:5% ( $\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$ ) o valor de  $E_g$  diminui consideravelmente. Os compostos codopados não requerem a compensação de carga adicional, pois ( $2 \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + \text{Li}^+$ ). O íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode facilmente ocupar o sítio do íon  $\text{Ba}^{2+}$ , entretanto o íon  $\text{Li}^+$  com elevada mobilidade não deve substituir o íon  $\text{Ba}^{2+}$ , mas pode migrar para a vizinhança dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  que conduz a formação de clusters de compensação favorecendo a formação de defeitos rasos (vacâncias de bário).

A presença de estados localizados é uma condição de armadilhamento de elétrons e buracos, que pode permitir recombinações radiativas de fotoluminescência em compostos que contenham defeitos estruturais. De acordo com BLASSE et al 1994, a emissão fotoluminescente surge do retorno de elétrons para o estado fundamental, um fenômeno que pode ser melhorado pela presença de cargas armadilhas à temperatura ambiente. A influência desses defeitos na fotoluminescência será abordado e discutido na próxima seção.

#### 4.6. Índices de cor – CIE-Lab

A identificação do estímulo de cor por números é possível a partir das funções tristímulos padrões x, y e z do observador padrão adaptados pela CIE (Comission Internationale de l'Eclairage) em 1931, representadas na Figura 43.

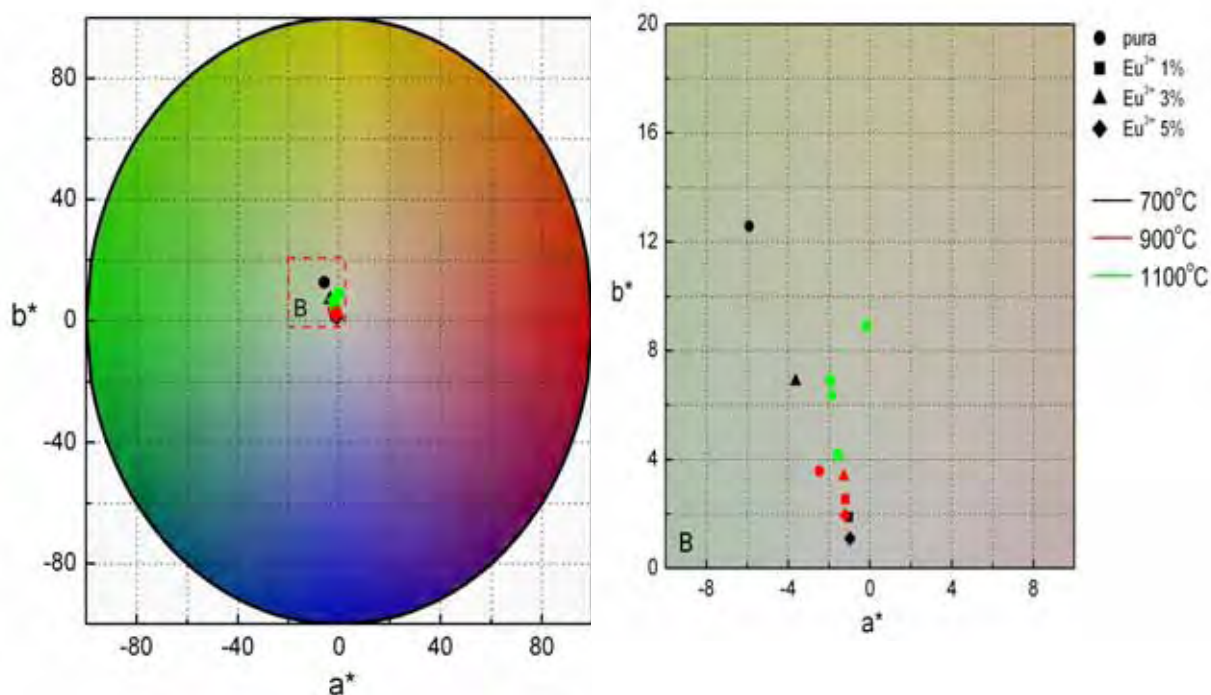
**Figura 43.** Funções tristímulos padrões x, y e z do observador padrão a 2 ou 10° definido pela CIE. As curvas indicam as quantidades relativas das três luzes primária vermelha (x), verde (y) e azul (z).



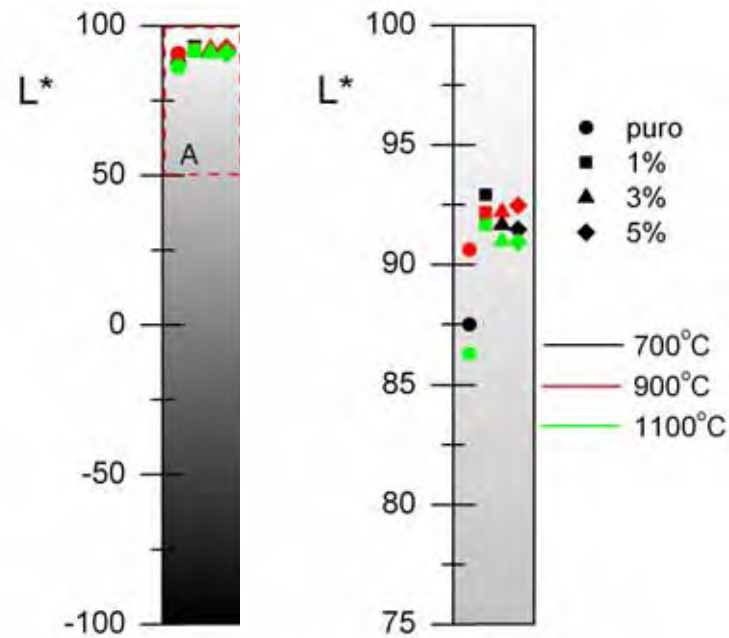
As especificações X, Y e Z (valores tristímulos) do objeto são sempre produzidas relativas à luminosidade do objeto branco perfeito (reflectância igual a 1,0 em cada comprimento de onda). A representação gráfica das cores é dada pelos valores das coordenadas de cromaticidade (x, y e z) e estas coordenadas são obtidas a partir dos valores tristímulos CIE (X, Y e Z) num sistema tricromático.

O diagrama de cor (observador 10° e fonte de iluminação D65) das amostras puras e dopadas com 1, 3 e 5,0% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidas a 700, 900 e a 1100° C está representado na Figura 44 ( $a^*$  e  $b^*$ ), ou seja, a cromaticidade e na Figura 45 ( $L^*$ ) o brilho (intensidade).

**Figura 44.** Diagrama de cor (cromaticidade  $a^*$  e  $b^*$ ) das amostras puras e dopadas de  $\text{BaWO}_4$  1,3 e 5,0% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , tratadas a 700, 900 e 1100°C.

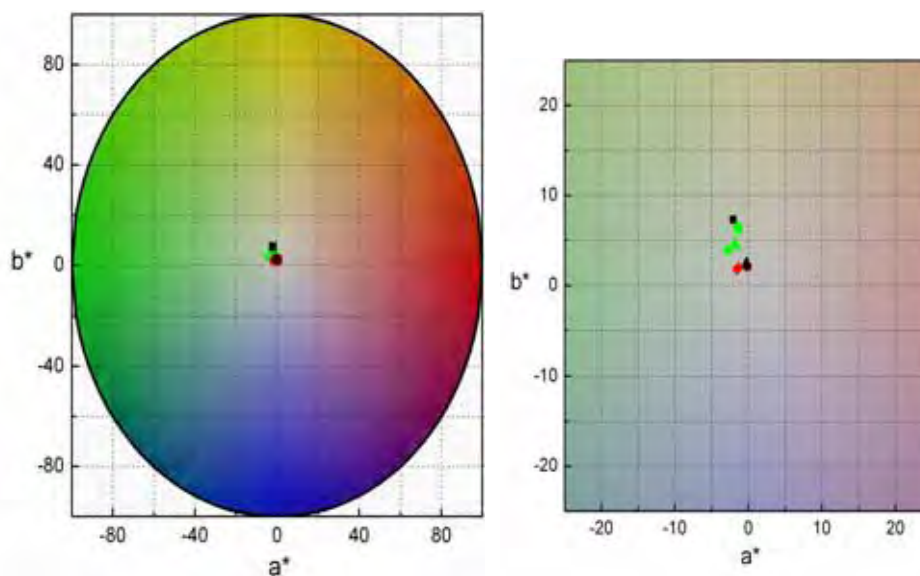


**Figura 45.** Diagrama de cor (brilho  $L^*$ ) das amostras puras e dopadas de  $\text{BaWO}_4$  1,3 e 5,0% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , tratadas a 700, 900 e 1100°C.

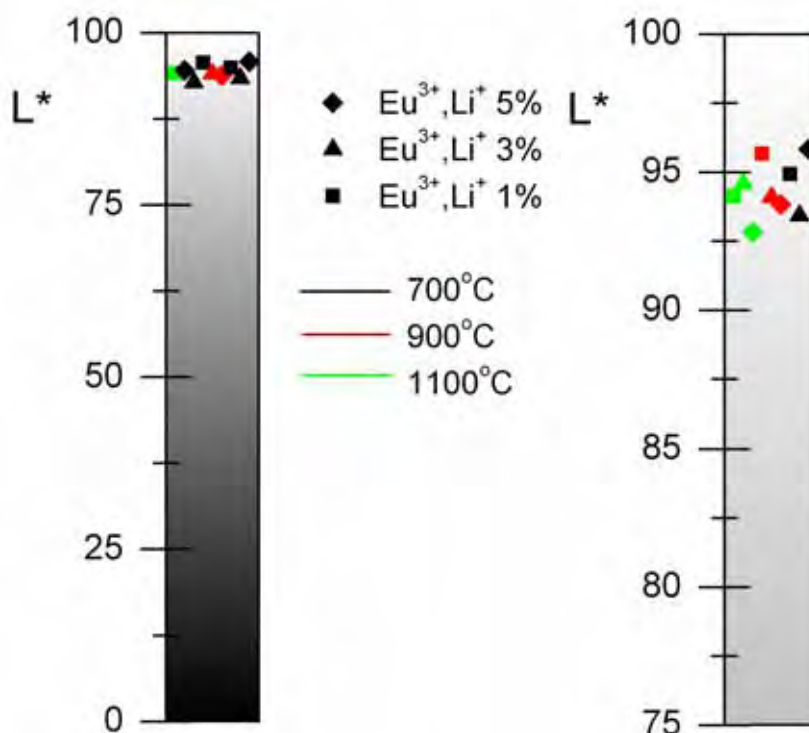


O diagrama de cor (observador 10° e fonte de iluminação D65) das amostras dopadas e codopadas com 1:1, 3:3 e 5:5,0% em mol de  $\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  tratadas a 700, 900 e a 1100°C está representado na Figura 46 ( $a^*$  e  $b^*$ ), ou seja, a cromaticidade e Figura 47 ( $L^*$ ), ou seja, o brilho (intensidade).

**Figura 46.** Diagrama de cor (cromaticidade  $a^*$  e  $b^*$ ) das amostras codopadas de  $\text{BaWO}_4$  1:1, 3:3 e 5:5,0% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ , tratadas a 700, 900 e 1100°C.



**Figura 47.** Diagrama de cor (brilho  $L^*$ ) das amostras puras e dopadas de  $\text{BaWO}_4$  1,3 e 5,0% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , tratadas a 700, 900 e 1100°C.



Observa-se que a cromaticidade das amostras puras, dopadas com 1,3 ou 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , assim como as amostras codopadas com 1:1, 3:3 ou 5:5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$  são brancas. Comparando-se o brilho das amostras constata-se que as amostras

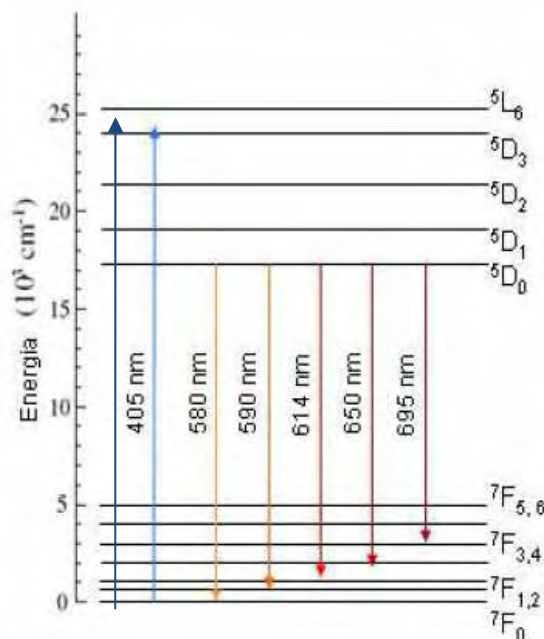
codopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Li}^{+}$  possuem uma intensidade de brilho maior evidenciando que estas amostras refletem mais, pois de acordo com a CIE a intensidade de brilho é calculada pelo valor de estímulo da região sensível, onde um objeto branco perfeito possui reflectância igual a 1 (100%).

#### 4.7 Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL)

Uma análise estrutural pontual mais detalhada pode ser obtida pela análise da luminescência de  $\text{Eu}^{3+}$ , se este íon for utilizado como dopante. Apesar de  $\text{Eu}^{3+}$  transformar o  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  num material emissor quando excitado com radiação UV ou raios X de baixa energia, a introdução deste íon no retículo do  $\text{BaWO}_4$  provoca formação de defeitos devido a compensação de carga na substituição  $\text{Ba}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ . Deste modo, a análise da luminescência e cintilação do  $\text{Eu}^{3+}$  pode revelar a relação entre essas propriedades ópticas com as condições de síntese, estrutura e defeitos presentes no material. No entanto, essa premissa só é verdadeira porque o  $\text{Eu}^{3+}$  é conhecido e utilizado como uma sonda estrutural espectroscópica (PIRES, 2001) e também  $\text{Eu}^{3+}$  pode introduzir novos defeitos corroborando com propriedades ópticas diferentes ou adicionais. Suas principais transições partem do nível emissor  $^5\text{D}_0$  para o conjunto de níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, \dots, 6$ ). A primeira dessas transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (0-0) envolve níveis em que  $J = 0$ . Independente do ambiente químico onde o  $\text{Eu}^{3+}$  esteja inserido, essa transição, quando permitida, não sofre desdobramento, apresentando apenas um componente. Assim, se forem observadas mais de um componente na região onde a banda associada à transição 0-0 se encontra, é provável que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupe mais sítios sem centro de inversão. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  ocorre geralmente na região entre 575 e 585 nm, é induzida por mecanismos de dipolo elétrico e é proibida pelas regras de seleção, o que faz com esta ocorra sob baixa intensidade.

A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (0-1) é essencialmente uma transição dipolo magnético. Se isso é verdade, ela não depende do ambiente químico ao qual o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está submetido, e o valor da força de oscilador associado a essa transição pode ser exatamente determinado. Por outro lado, a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (0-2) é dita hipersensível, e frequentemente figura como a mais intensa das transições. A mudança do perfil espectral e das razões de intensidade dessas transições implica em mudança de ambiente químico por parte do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (SÁ, et al 2000).

**Figura 48.** Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  (Adaptado ALMEIDA, 2008).



#### 4.7.1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ (sob atmosfera estática de ar, efeito da porcentagem de dopante).

Na Figura 49 estão os espectros de excitação das amostras de tungstato de bário dopadas com diferentes porcentagens de  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$ . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos na região entre 250 - 550 nm fixando o comprimento de onda de emissão,  $\lambda_{\text{em}}$ , em 612 nm que corresponde à transição hipersensível  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Em todos os espectros observa-se uma banda larga entre 260 – 290 nm atribuída à transferência de carga (TC)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  e também à transferência de carga (TC)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$  (PARK et al, 2008). Na região entre 350 e 490 nm é possível ainda observar linhas finas referentes às transições intraconfiguracionais  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Em relação à concentração de dopante, observa-se que as transições intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  se tornam mais estreitas e intensas com o aumento de dopante na matriz. A princípio esse aumento de intensidade pode apenas estar relacionado ao maior número de centros luminescentes nas amostras mais concentradas em  $\text{Eu}^{3+}$ , no entanto outras considerações também podem ser feitas. MALTA, 2008 relatou que transições intraconfiguracionais intensas são possíveis apenas quando os sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupados estão altamente distorcidos. Na amostra dopada com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  a banda TC é mais intensa que as transições intraconfiguracionais indicando que a maior parte dos sítios ocupados pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  possui maior simetria,

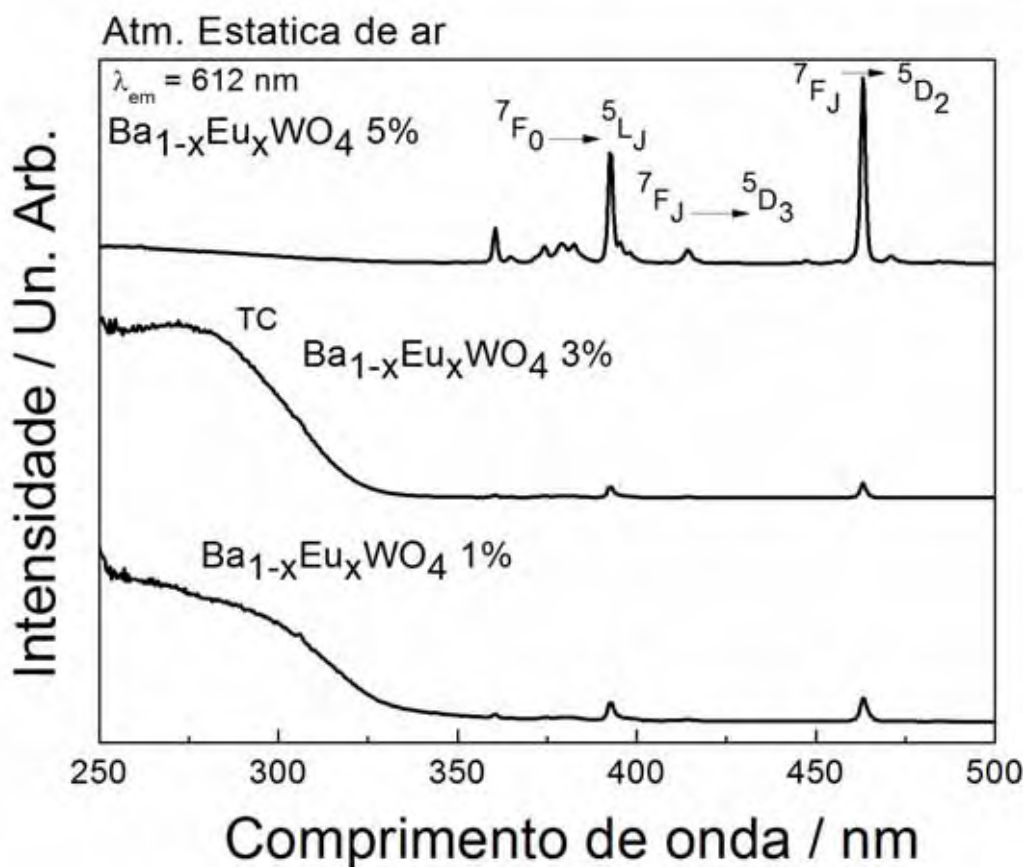
pois quando a simetria do campo ligante apresenta centro de inversão à distorção ocorre, mas não leva a uma mistura de estados com paridades opostas. Os estados resultantes continuam com paridades bem definidas e a regra de Laporte não é violada explicando assim a baixa intensidade das linhas finas (transições intraconfiguracionais  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ) em comparação com a banda TC. Com o aumento da concentração (5% em mol) a maior parte dos sítios ocupados deve possuir menor simetria. Isso ocorre porque, nesse caso, a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas. Abaixo está um mecanismo simplificado do mecanismo de excitação:

Etapa 1 – transferência de carga (TC)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$

Etapa 2 – transferência de energia (TE)  $[\text{WO}_4^{2-}] \rightarrow \text{orbitais } f \text{ Eu}^{3+}$

Etapa 3 – orbitais  $f^* \text{ Eu}^{3+}$  (excitados)  $\rightarrow f \text{ Eu}^{3+}$  (estado fundamental) +  $h\nu$

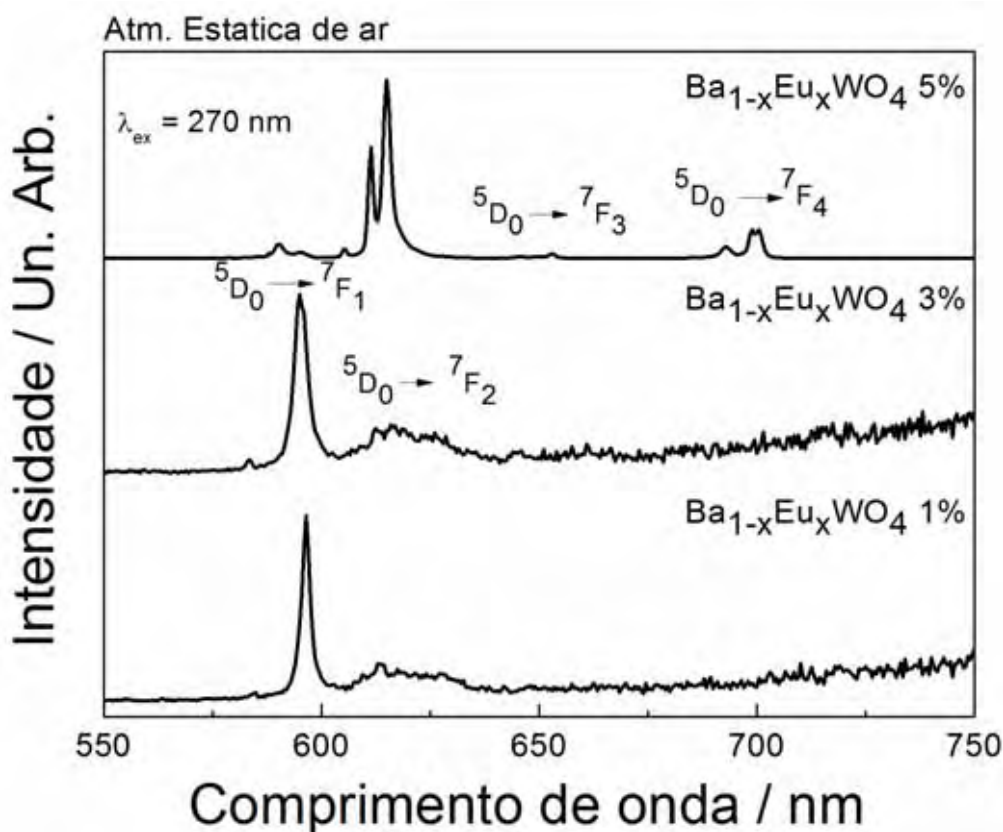
**Figura 49.** Espectros de excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



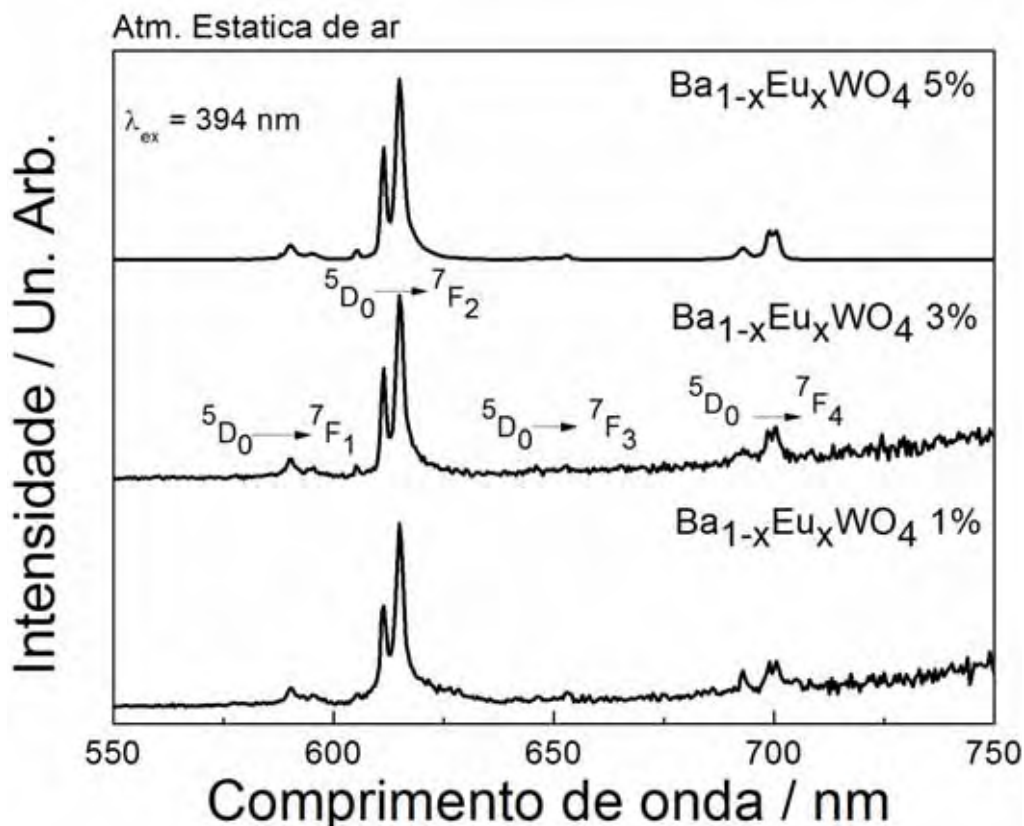


A proposta sobre os sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  com simetrias diferentes em função da concentração de dopante é confirmada com os perfis espectrais de emissão obtidos. Os espectros de emissão das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  foram obtidos fixando-se comprimento de excitação,  $\lambda_{\text{ex}}$ , em 270 nm (Figura 50) correspondente a banda TC e 394 nm (Figura 51) correspondente as transições intraconfiguracionais  $4f^6$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. O intervalo analisado foi entre 550 – 750 nm.

**Figura 50.** Espectros de emissão das amostras à temperatura ambiente de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ : ( $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm).



**Figura 51.** Espectros de emissão das amostras à temperatura ambiente de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ : ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ).



O perfil espectral de emissão ( $\lambda_{\text{ex}} = 270$ , Figura 50) revela que todos os compostos apresentam as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (0-1) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (0-2) características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , como as mais intensas.

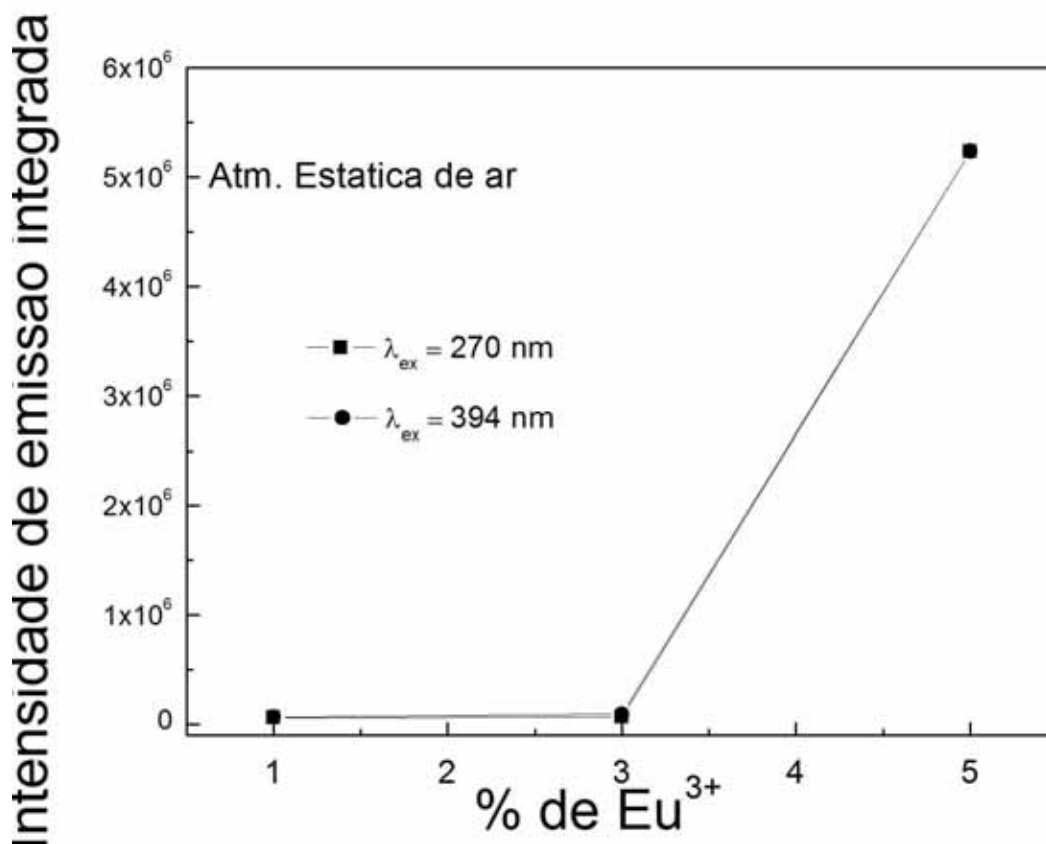
Dois perfis são observados para a distribuição de sítios do respectivo íon: (1) o perfil espectral para os compostos dopados com 1 e 3% em mol ( $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) indicam que o dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ocupa predominantemente sítios de alta simetria (com centro de inversão), pois a emissão (0-1) é mais intensa comparada com a emissão 0-2 desses compostos, (2) o espectro do composto dopado com 5% em mol revela que o íon dopante ocupa em maior proporção sítios de baixa simetria (sem centro de inversão), pois a emissão 0-2 é mais intensa comparada a emissão 0-1 do composto, ou seja, o comportamento espectral das amostras dopadas com 5% em mol é diferente quando comparado com as amostras dopadas com 1 e 3% em mol. Esses dados obtidos podem ser considerados como inéditos na literatura científica, pois muitos grupos de pesquisa (BARROS, 2012) (MAI, 2011) (SU, 2008) (LIN, 2003) têm estudado a matriz

BaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, porém o perfil espectral de emissão traz a transição 0-2 como a mais intensa em todas as condições de síntese e porcentagem de dopante.

A substituição de íons Ba<sup>2+</sup> (raio iônico igual a 0,142 nm para NC = 8) por íons Eu<sup>3+</sup> (raio iônico igual a 0,107 nm para NC = 8) acontece, porém existe o problema da compensação de cargas nas amostras como já comentado em tópicos anteriores. Com o aumento da concentração de dopante ocorre maior distorção do retículo cristalino, como observado e discutido anteriormente com os dados obtidos nas medidas de XRD, RAMAN, FTIR e DRS, levando a um aumento da concentração de defeitos ao redor dos centros ativos, íon Eu<sup>3+</sup>, e favorecendo a ocupação de sítios sem centro de inversão (0-2 mais intensa), ou seja, como observado nos espectros de FTIR, maior concentração de íons Eu<sup>3+</sup> corrobora com alta distorção a curto alcance.

Está bem estabelecido que na matriz não dopada a luminescência é devida à formação de defeitos como, vacâncias de cátions ou ânions, que agem como centros de recombinação de elétrons e buracos. LONGO et al (2008) propuseram um modelo para descrever o processo de luminescência no qual elétrons (e<sup>-</sup>) interagem com buracos (h<sup>+</sup>) formando um exciton de Frenkel resultando na emissão visível imediatamente ou depois de ser capturado por um certo tempo por impurezas ou defeitos. No presente estudo, a intensidade de emissão do európio é função da simetria e das interações com os vizinhos. A presença do radical CO<sub>2</sub><sup>-</sup> (espectros de FTIR) pode estar associada à recombinação de pares criados durante a excitação e transferência de energia para os íons Eu<sup>3+</sup>. Logo, as amostras com maior porcentagem de dopante possuem maior intensidade fotoluminescente como observado na Figura 51.

**Figura 52.** Intensidade de emissão integrada da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 270$  nm) e ( $\lambda_{ex} = 394$  nm).



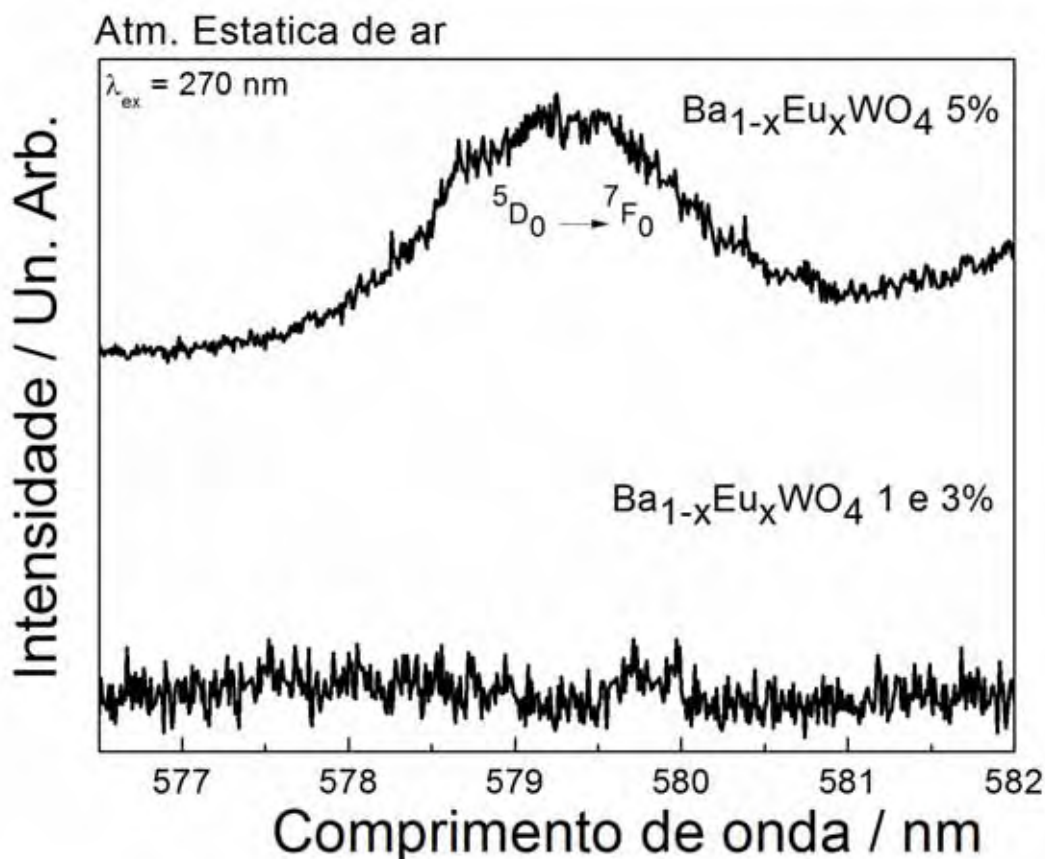
Com relação ao perfil espectral de emissão ( $\lambda_{ex} = 394$  nm, Figura 51) todas as amostras exibiram comportamento semelhante. São observadas as emissões características do íon  $Eu^{3+}$  referentes às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  com  $J = 1, 2, 3$  e  $4$  e os desdobramentos correspondentes ao campo cristalino. Mudanças no perfil dos espectros de emissão foram observadas apenas quando as amostras foram excitadas na banda correspondente a transferência de carga (TC) e não quando excitadas diretamente nos íons  $Eu^{3+}$  o que reflete a emissão de diferentes sítios com as diferentes excitações.

Nas Figuras 53 e 54 estão os espectros de emissão das amostras dopadas com 1 e 5% em mol de íons  $Eu^{3+}$  (tratadas em atmosfera estática de ar a  $1100^\circ C$ ) realizadas em baixa temperatura (temperatura do nitrogênio líquido, 78K) com a finalidade de investigar a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . Fixou-se comprimento de excitação,  $\lambda_{ex} = 270$  nm (Figura 53) e  $\lambda_{ex} = 394$  nm (Figura 54).

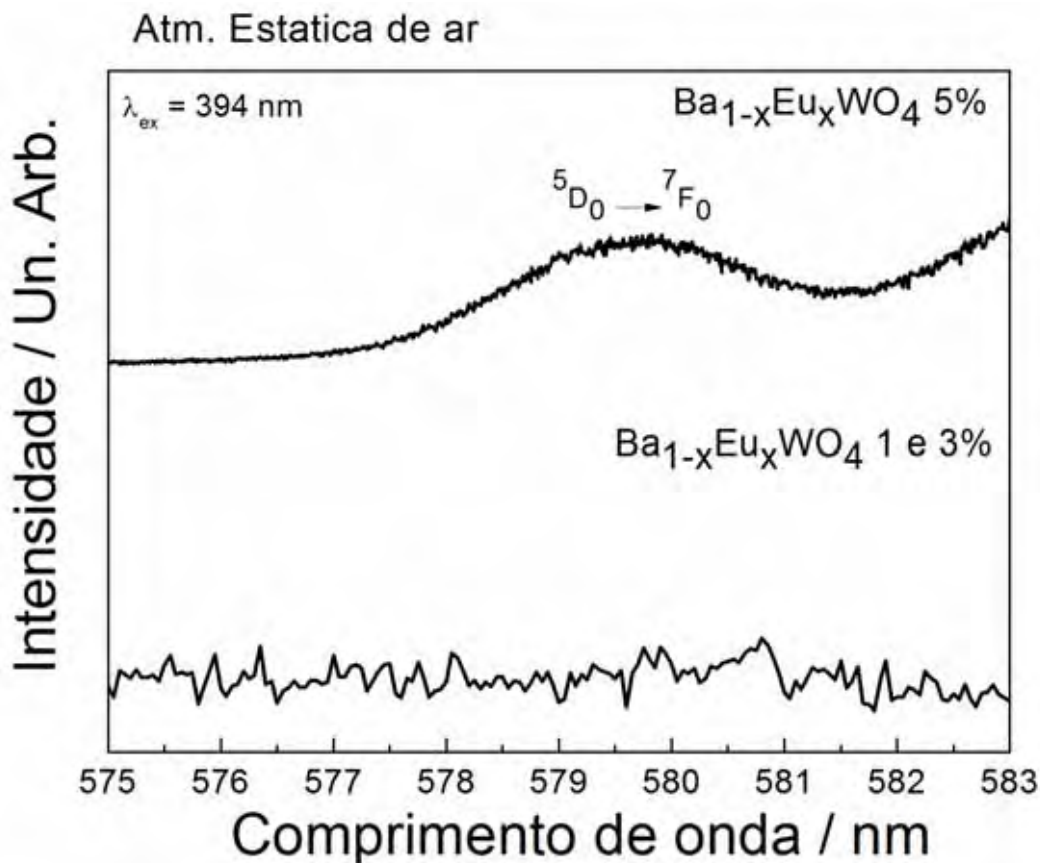
Para a amostra dopada com 1% em mol (transição 0-1 mais intensa) não foi observada a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  em nenhum espectro com  $\lambda_{ex} = 270$  ou  $394$  nm e esse

dado é coerente, pois quando a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é mais intensa (dipolo magnético) todas as demais transições são proibidas. Para a amostra dopada com 5% em mol de dopante (transição 0-2 mais intensa) a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  foi observada em 579 nm ( $\lambda_{ex} = 270$  nm) e 579,7 ( $\lambda_{ex} = 394$  nm). Pelas regras de seleção a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é proibida, no entanto sua presença indica que os sítios de  $Eu^{3+}$  são reduzidos a menor simetria devido aos defeitos estruturais presentes no retículo cristalino. Os espectros de excitação e emissão das amostras tratadas a 700 e 900°C são semelhantes aos compostos obtidos a 1100°C e podem ser consultados no Apêndice 5.

**Figura 53.** Espectros de emissão na região da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  a 78K ( $\lambda_{ex} = 270$  nm) das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .



**Figura 54.** Espectros de emissão na região da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  a 78K ( $\lambda_{ex} = 394$  nm) das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .

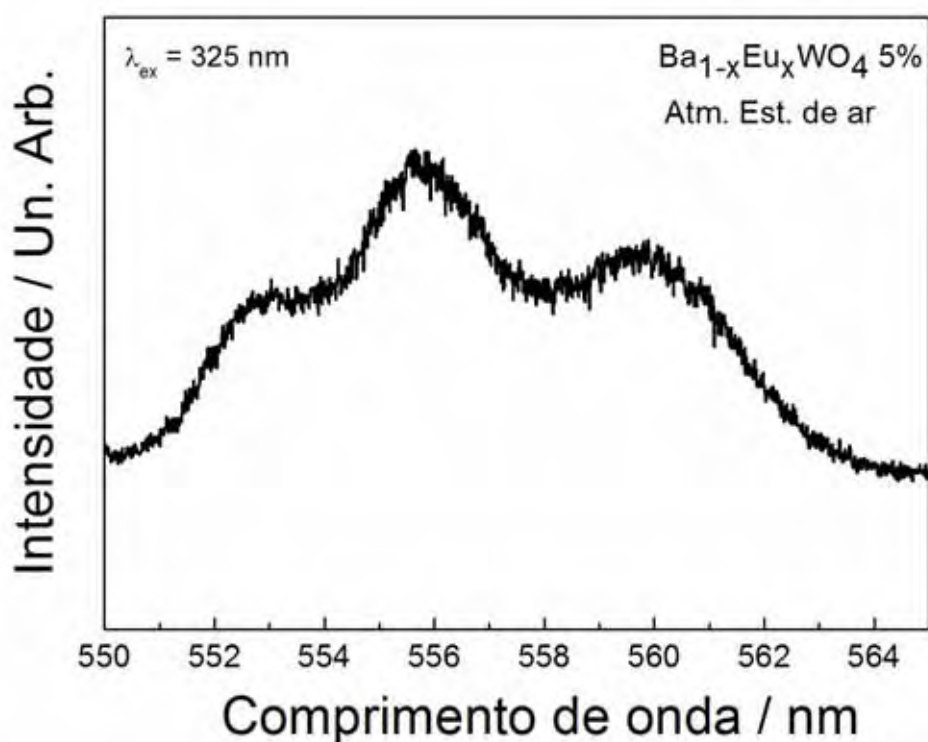


Com o objetivo de investigar a presença de íons  $CO_2^-$  no composto ( $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$   $x = 5\%$   $Eu^{3+}$ ) obtido em atmosfera estática de ar foi realizado um espectro com  $\lambda_{ex} = 325$  nm, representado na Figura 55. As medidas foram realizadas em baixa temperatura (temperatura do nitrogênio líquido, 78 K).

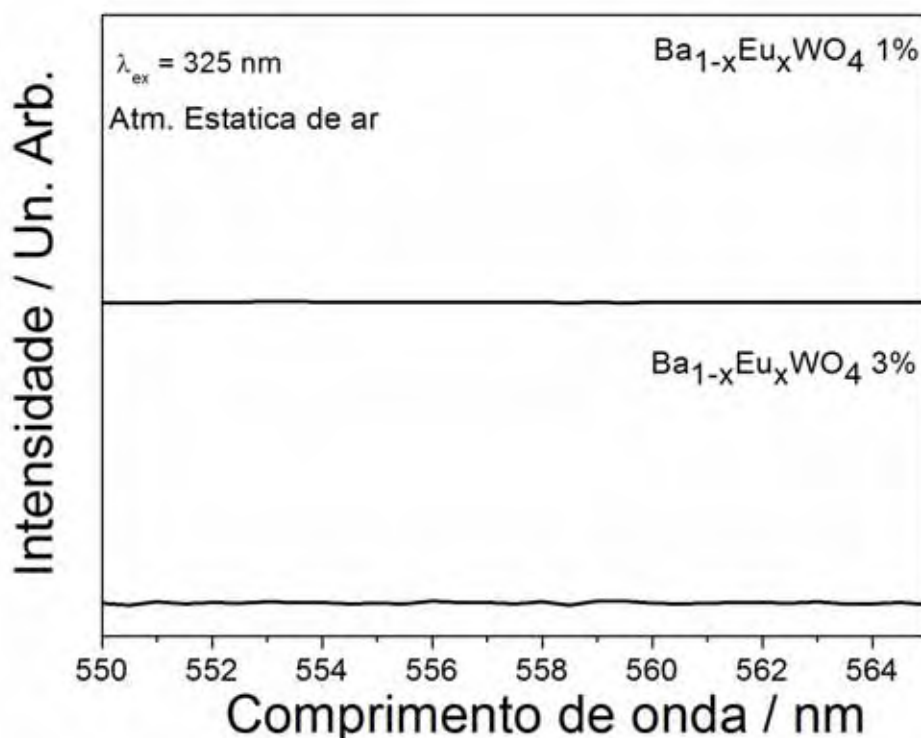
A emissão de íons  $CO_2^-$  foi observada por STOYANOVA et al (1990) durante alguns estudos realizados com a matriz  $SrCO_3$  obtida pelo método de decomposição térmica e uma banda larga foi detectada na região entre 450 – 500 nm (espectro pode ser consultado no anexo B). Na Figura 55 observa-se uma banda com perfil espectral semelhante ao espectro obtido por Stoyanova e colaboradores, porém a região compreendida está deslocada para comprimentos de onda maiores, ou seja, 550 – 565 nm. A banda não possui intensidade alta, pois a concentração desses íons é pequena porque a concentração máxima de dopante incorporada nas amostras é de 5% em mol. Para concentrações menores 1 e 3% não foi observada tais bandas (Figura 56).

Para verificar se a banda observada entre 550 – 565 nm está relacionada aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  ou aos ânions tungstatos  $[\text{WO}_4^{2-}]$  foi realizado um espectro de excitação com  $\lambda_{\text{em}} = 555$  nm e nenhum sinal relacionado às transições intraconfiguracionais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  ou para os grupos tungstatos foi observado. Esse resultado sugere a existência de íons  $\text{CO}_2^-$  na matriz  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopada com a maior concentração de dopante desse trabalho proposta a partir dos resultados obtidos nos espectros FTIR. Porém, para a afirmação exata da existência dos íons radicais será necessário à realização de medidas de EPR (espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica).

**Figura 55.** Espectro de emissão a 78 K ( $\lambda_{\text{ex}} = 325$  nm) da amostra  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratada a 1100°C dopada com 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 56.** Espectros de emissão a 78 K ( $\lambda_{ex} = 325$  nm) das amostras  $BaWO_4:Eu^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C dopadas com 1 e 3 % em mol de  $Eu^{3+}$ .



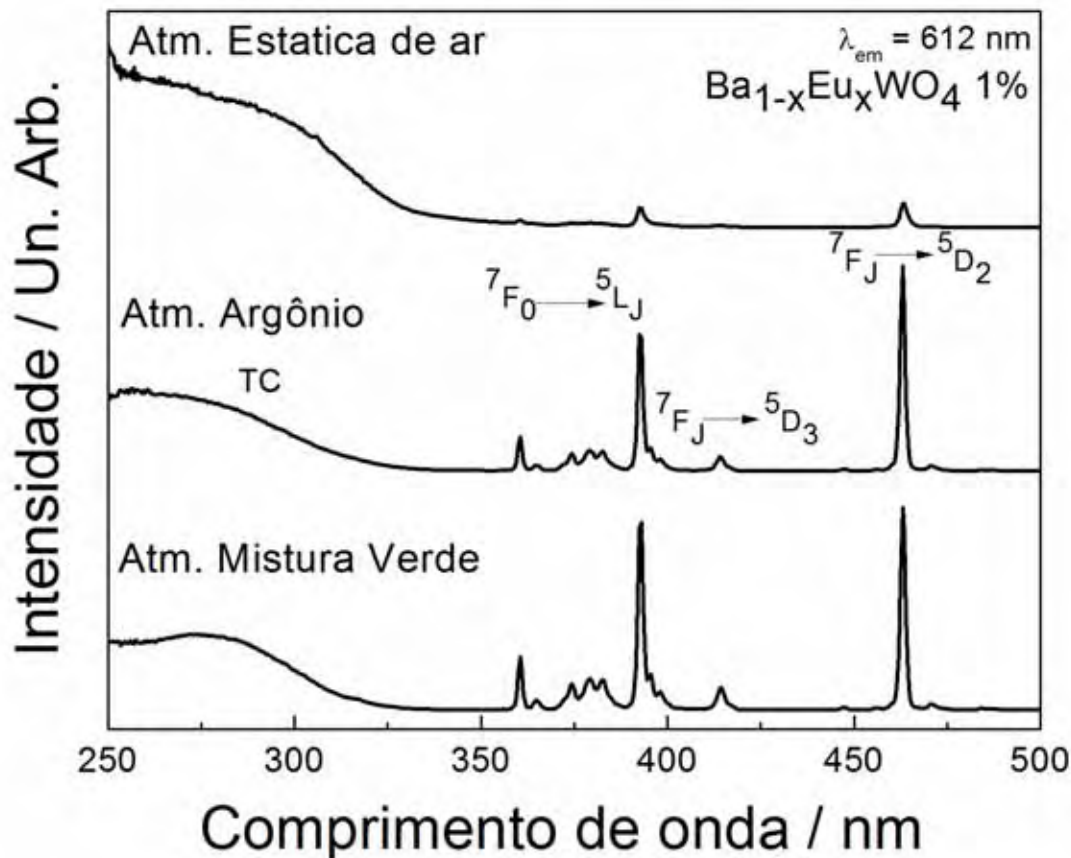
#### 4.7.2 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sob diferentes atmosferas: estática de ar, argônio e mistura verde).

Na Figura 57 estão os espectros de excitação das amostras de tungstato de bário dopadas com 1% em mol de íons de  $Eu^{3+}$  tratadas a 1100°C e calcinadas em diferentes atmosferas. Os espectros foram obtidos na região entre 250 e 550 nm, fixando o comprimento de onda de emissão,  $\lambda_{em}$ , em 612 nm que corresponde à transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon  $Eu^{3+}$ .

Em todos os espectros, observa-se também uma banda larga entre 260 e 290 nm atribuída à transferência de carga (TC)  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  e também à transferência de carga (TC)  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ . Durante o processo de excitação alguns elétrons são promovidos do orbital 2p do oxigênio para os orbitais 5d do tungstênio. Na região entre 350 e 490 nm é possível ainda observar linhas finas referentes às transições intraconfiguracionais  $4f^6$  do íon  $Eu^{3+}$ . A energia da banda TC depende do tamanho do sítio ocupado pelos íons  $Eu^{3+}$ , do raio e da eletronegatividade dos ânions que os rodeiam. Observar-se também que a banda TC possui maior deslocamento para comprimentos de ondas maiores (energia menor) quando a atmosfera de tratamento térmico utilizada é a estática de ar (ambiente). A presença da banda de TC dos grupos  $[WO_4^{2-}]$  no espectro de excitação indica que há transferência de energia dos grupos  $[WO_4^{2-}]$  aos íons  $Eu^{3+}$ .



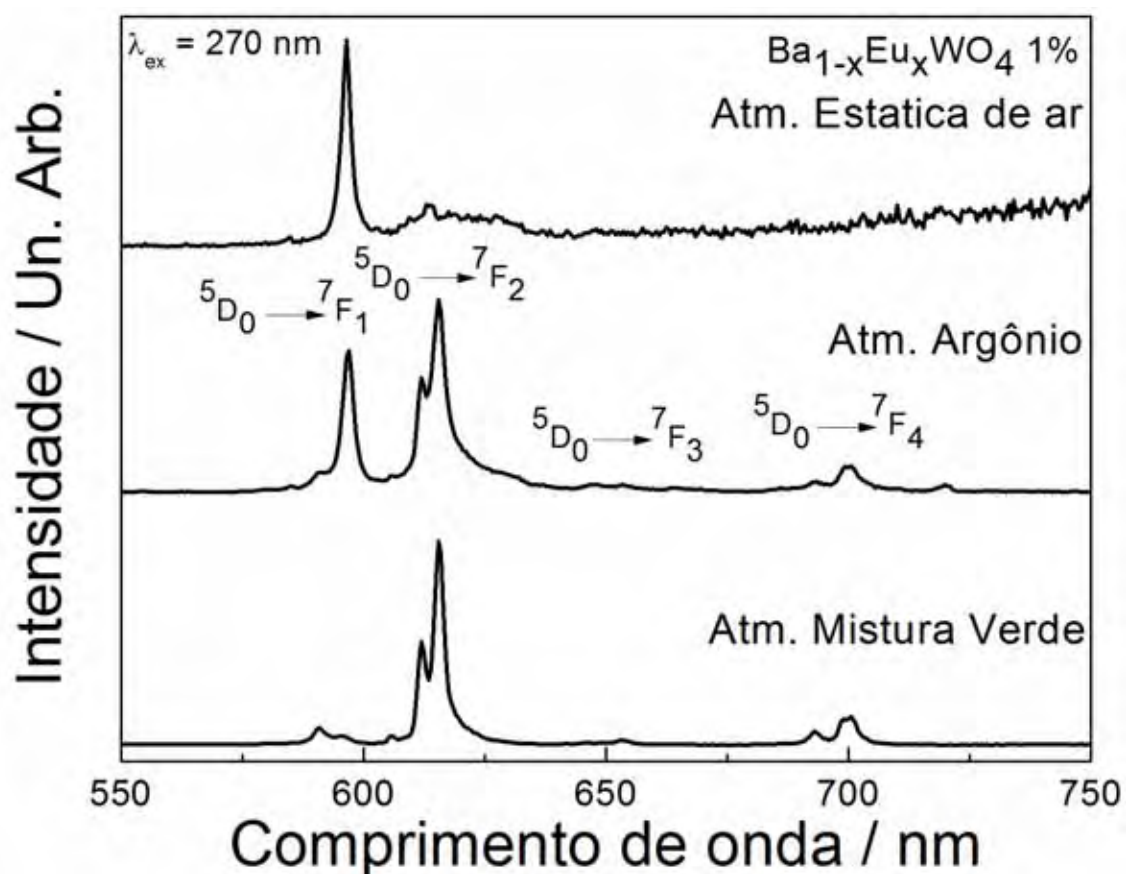
**Figura 57.** Espectros de excitação à temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 612$  nm) das amostras de  $BaWO_4:Eu^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ .



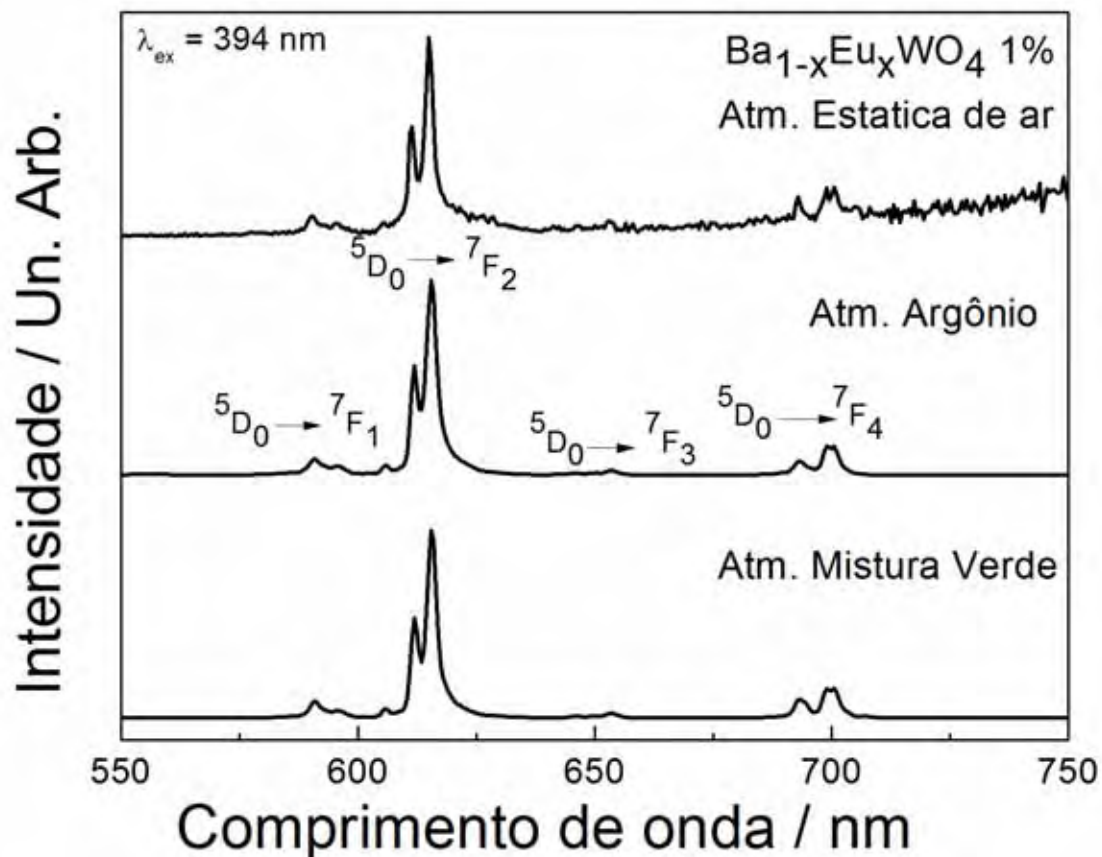
Outra informação muito interessante do perfil de excitação das amostras é em relação às transições intraconfiguracionais  $4f^6$  do íon  $Eu^{3+}$ . As amostras tratadas em atmosfera de argônio e mistura verde apresentam a banda de TC menos intensa que as transições intraconfiguracionais. Esse fator indica que a maior parte dos sítios ocupados pelo íon  $Eu^{3+}$  nas amostras tratadas em atmosfera de argônio e mistura verde possui menor simetria. Isso ocorre porque, nesses casos, a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas. No caso da amostra tratada em atmosfera estática de ar, a maior parte dos sítios ocupados deve possuir maior simetria, pois quando a simetria do campo ligante apresenta centro de inversão à distorção ocorre, mas não leva a mistura de estados com paridades opostas; os estados resultantes continuam com paridades bem definidas e a regra de Laporte não é violada explicando assim a baixa intensidade das linhas finas em comparação com a banda de TC.

Os espectros de emissão das amostras de tungstato de bário tratadas a 1100°C dopadas com 1% em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e tratadas em diferentes atmosferas foram obtidos fixando-se o comprimento de onda de excitação,  $\lambda_{\text{ex}}$ , em 270 nm (corresponde a banda TC) e 394 nm (corresponde a transição intraconfiguracional  $4f^6$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ ). A região analisada foi de 550 a 750 nm (Figura 58) para  $\lambda_{\text{ex}}$  270 nm e (Figura 59) para  $\lambda_{\text{ex}}$  394 nm. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

**Figura 58.** Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm).



**Figura 59.** Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ).

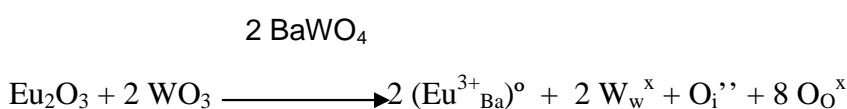


Na Figura 58, outra informação nos espectros de emissão são referentes à ocupação dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$ . Três perfis são observados para a distribuição de sítios do respectivo íon: (1) atmosfera estática de ar, o perfil espectral para os compostos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopados com 1 e 3% em mol indicam que o íon dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ocupa sítios de alta simetria (com centro de inversão) pois a emissão (0-1) é mais intensa que a emissão (0-2) desses compostos; (2) atmosfera de argônio, o espectro do composto  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopado com 1% em mol indica que as intensidades de emissão 0-1 e 0-2 são próximas (3) atmosfera mistura verde, o espectro do composto  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopado com 1, 3 e 5% em mol revela que o íon do dopante ocupa sítios de baixa simetria (sem centro de inversão) pois a emissão (0-2) é mais intensa, comparada a emissão (0-1) do composto.

Conciliando todos os dados obtidos por XRD, RAMAN, DRS e PL em relação à atmosfera de tratamento térmico (estática de ar, argônio ou mistura verde) é possível estabelecer que a desordem estrutural (defeitos) é favorecida em atmosfera mistura verde e argônio, em comparação com a atmosfera estática de ar. Dessa forma, a maior parte dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupados possuem baixa simetria (sem centro de inversão) e a emissão fotoluminescente  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  é mais intensa que as demais. Já para os compostos com um grau de ordem estrutural maior (dopados com 1 e 3% em atmosfera estática de ar) a ocupação em sítios de alta simetria e com centro de inversão pelos íons dopantes é favorecida pelo menor número de defeitos presentes na amostra.

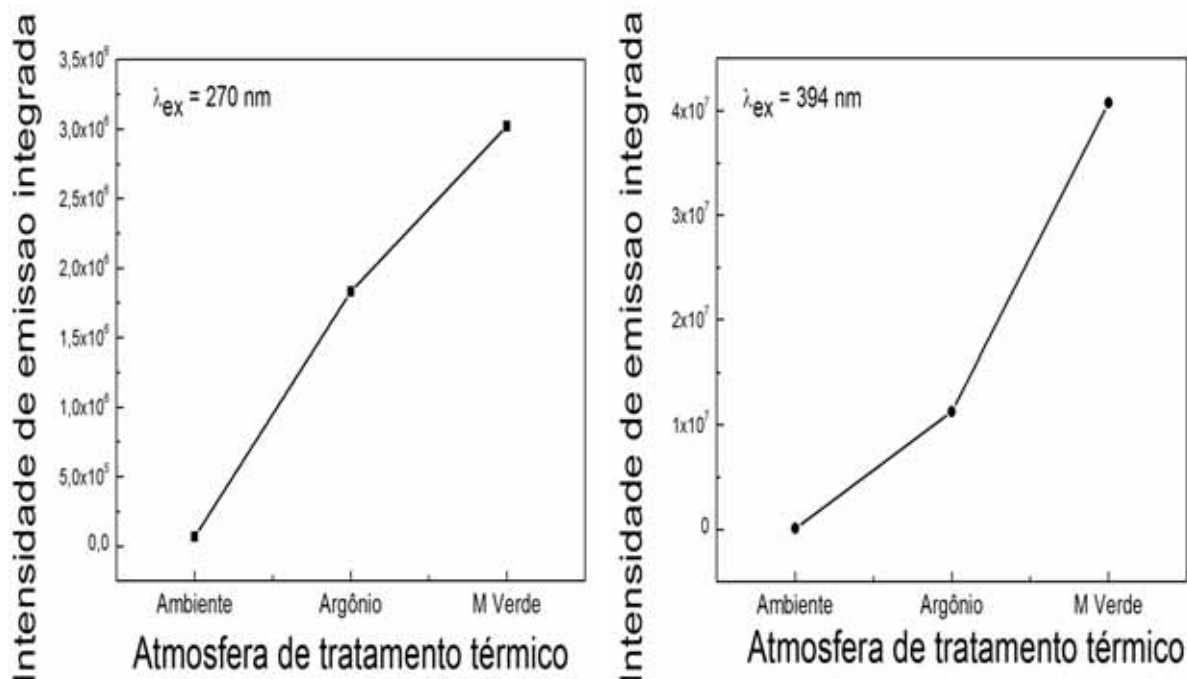
Esses defeitos provavelmente estão relacionados com maior distorção no comprimento e ângulos de ligação do ânion  $[\text{WO}_4^{2-}]$ , como verificado nos espectros RAMAN e FTIR, criando níveis eletrônicos localizados no bandgap do material. Os espectros PL podem indicar a influência dos defeitos, mas não pode indicar a sua natureza. Provavelmente, os defeitos estão relacionados aos átomos de oxigênio, pois como comentado anteriormente, a literatura atribui aos átomos de oxigênio uma mobilidade especial, devido aos espaços vazios localizados na estrutura scheelita. Tais defeitos podem ser vacâncias de oxigênio ou oxigênios intersticiais que estão relacionados com a atmosfera de tratamento térmico e dopagem.

Como comentado anteriormente, as amostras nominalmente puras já contém vacâncias de oxigênio consideradas como defeitos intrínsecos do material (veja espectros FTIR). A presença de oxigênio intersticial pode ser justificada pela equação abaixo:



Com relação ao perfil espectral de emissão ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ , Figura 59) todas as amostras exibiram comportamento semelhante. São observadas as emissões características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  referentes às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , com  $J = 1, 2, 3$  e  $4$  e os desdobramentos correspondentes ao campo cristalino. Mudanças no perfil espectral de emissão foram observadas apenas quando as amostras foram excitadas na banda TC e não quando excitadas diretamente nos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 60.** Intensidade de emissão integrada da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  das amostras de  $BaWO_4:Eu^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ : a) ( $\lambda_{ex} = 270$  nm). b) ( $\lambda_{ex} = 394$  nm).

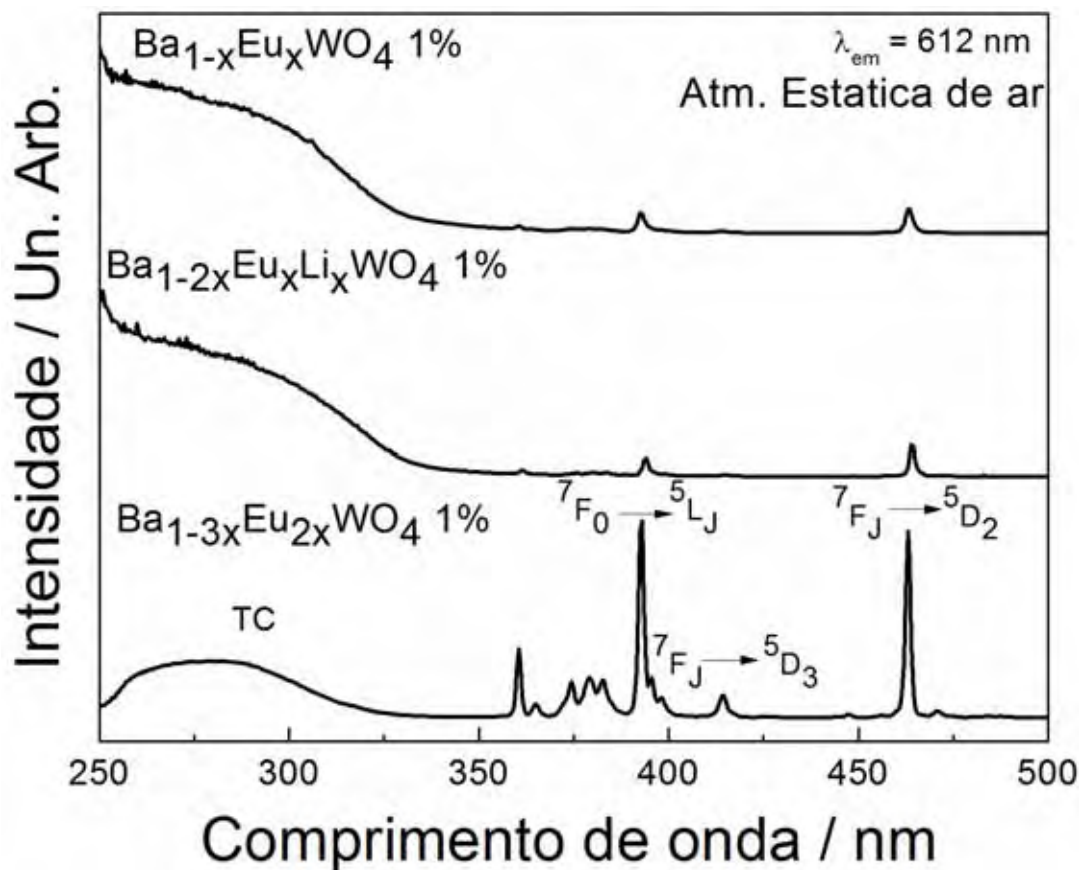


#### 4.7.3 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ , $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$ e $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$ (sob atmosfera estática de ar).

Na Figura 61 estão representados os perfis espectrais de excitação das amostras  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas),  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (compensando cargas com íons  $Eu^{3+}$ ) e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (compensando cargas com íons  $Li^+$ ) dopados com 1% de  $Eu^{3+}$  tratados a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar. Os espectros foram obtidos na região entre 250 e 550 nm, fixando o comprimento de onda de emissão,  $\lambda_{em}$ , em 612 nm que corresponde à transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon  $Eu^{3+}$ .

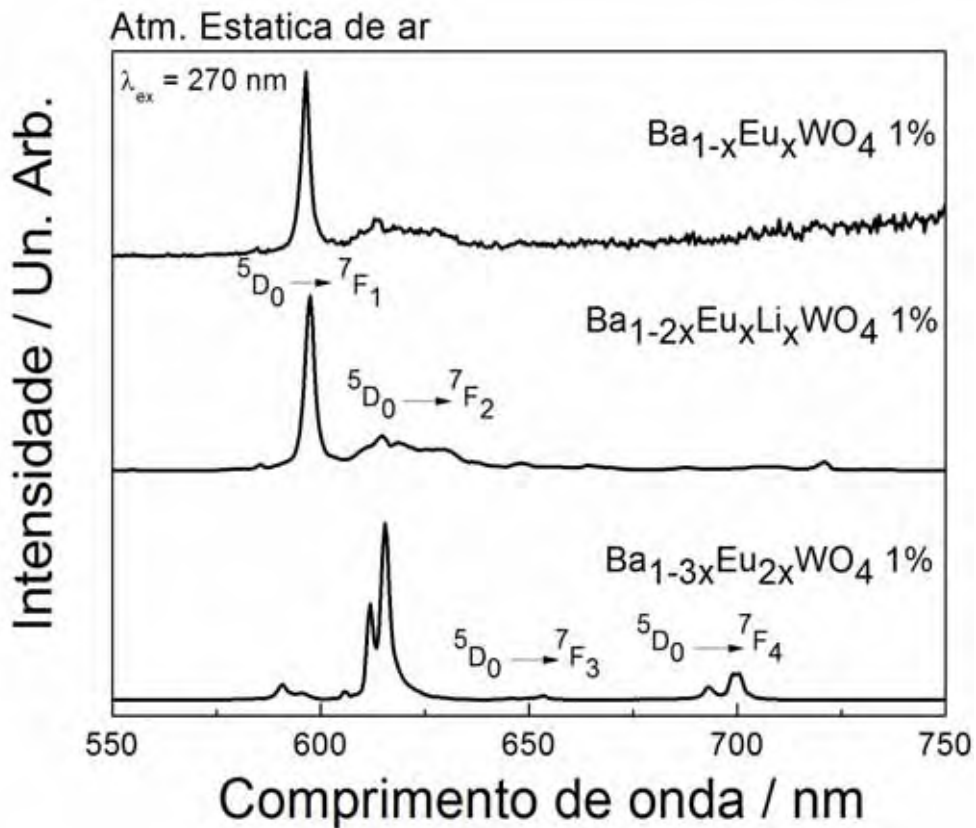
Em todos os espectros, observa-se uma banda larga entre 260 e 290 nm atribuída à transferência de carga (TC)  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  e também a TC  $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ , ou seja, durante o processo de excitação alguns elétrons são promovidos do orbital 2p do oxigênio para os orbitais 5d do tungstênio. Na região entre 350 e 490 nm é possível observar também linhas finas referentes às transições intraconfiguracionais  $4f^6$  do íon  $Eu^{3+}$  ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$  em 360 nm,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$  em 374 nm,  ${}^5L_7 \rightarrow {}^5D_4$  em 379 nm,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$  em 383 nm,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  em 414 nm e  ${}^5F_J \rightarrow {}^5D_2$  em 464 nm). A discussão dos perfis de excitação das amostras codopadas é semelhante aos casos anteriores.

**Figura 61.** Espectros de excitação à temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 612$  nm) das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  e  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ .

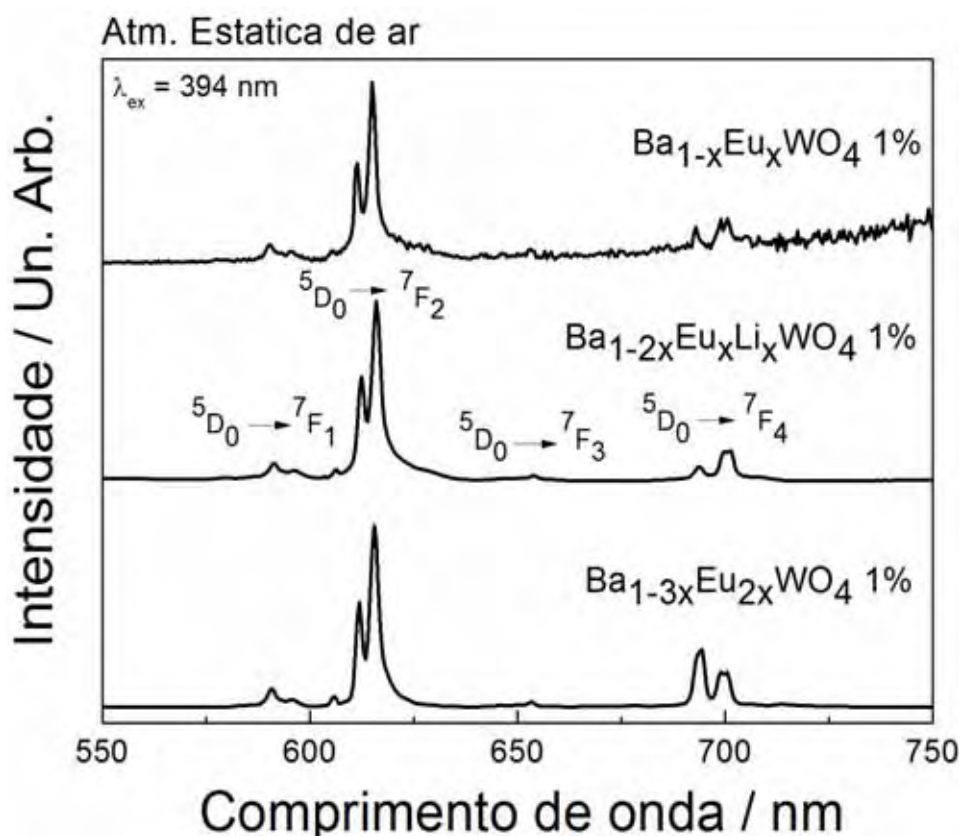


Os espectros de emissão das amostras de tungstato de bário tratadas a  $1100^\circ C$ , dopadas com 1% em mol de íons  $Eu^{3+}$  e tratadas em atmosfera estática de ar foram obtidas fixando-se o comprimento de onda de excitação,  $\lambda_{ex}$ , em 270 nm (corresponde a banda TC) e 394 nm (correspondente a transição intraconfiguracional  $4f^6$  dos íons  $Eu^{3+}$ ). A região analisada foi de 550 a 750 nm (Figura 62) para 270 nm e (Figura 63) para 394 nm.

**Figura 62.** Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ ).



**Figura 63.** Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ).



O perfil espectral de emissão ( $\lambda_{\text{ex}}$  270 nm, Figura 62) é semelhante aos espectros apresentados anteriormente e constata que todos os compostos também apresentam as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1(0-1)$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2(0-2)$ , características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , como as mais intensas.

Dois efeitos são observados para a distribuição de sítios do respectivo íon: (1) amostra sem compensação de cargas e compensação de cargas com íons  $\text{Li}^+$ , o perfil espectral para os compostos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopados com 1% em mol indicam que o dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ocupa sítios de alta simetria (com centro de inversão) pois a emissão (0-1) é mais intensa que a emissão (0-2) desses compostos; (2) amostra com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ , dopado com 1% em mol revela que o íon do dopante ocupa sítios de baixa simetria (sem centro de inversão) pois a emissão (0-2) é mais intensa comparada a emissão (0-1) do composto.

Portanto, a compensação de cargas na matriz  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  afeta as propriedades fotoluminescentes. À medida que aumenta a concentração de dopante e codopante observa-se que a ocupação de sítios sem centro de inversão é favorecida, pois a presença de íons  $\text{Li}^+$  distorce o sítio de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupado, favorecendo o sítio sem centro de inversão (transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é mais intensa). O  $\text{Li}^+$  possui baixo estado de oxidação (+1) e raio iônico pequeno, portanto altera a simetria local do sítio de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupado, contribuindo para o aumento de intensidade de luminescência do material. Com relação ao perfil espectral de emissão (394 nm, Figura 63) a discussão para casos anteriores é também válida para as amostras com compensação de cargas e não há mudanças significativas no perfil de emissão.

#### 4.7.4 Tempo de vida de estado excitado

O tempo de vida do estado emissor é calculado a partir da medida de decaimento de luminescência. Considerando-se que  $N_{j0}$  é o número de espécies no estado excitado  $j$  no tempo  $t=0$ , e que por emissão espontânea de um fóton essas espécies decaem para o estado fundamental  $i$ , segundo um processo de primeira ordem, pode-se escrever:

$$d \frac{N_j}{dt} = k \cdot N_{j0}$$

Ou



$$N_j(t) = N_{j0} \cdot e^{-K_j t}$$

Como a intensidade de luminescência é proporcional a  $N$ , a relação acima pode ser descrita como:

$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-K_j t}$$

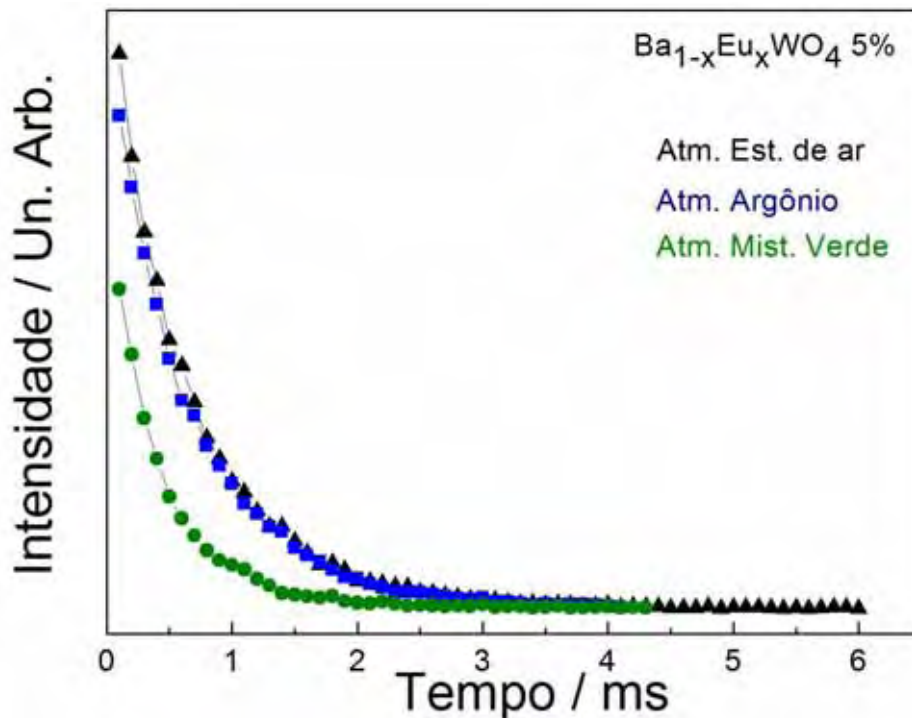
onde  $K_j = 1/\tau_0$  e  $K_j$  é a constante de velocidade do decaimento  $j \rightarrow i$ ,  $t_0$  o tempo de vida da transição radiativa,  $I_j(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t$  e  $I_{j0}(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t=0$ . Experimentalmente quando há apenas um único tipo de decaimento, a intensidade de emissão decai exponencialmente,

$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-t/\tau}$$

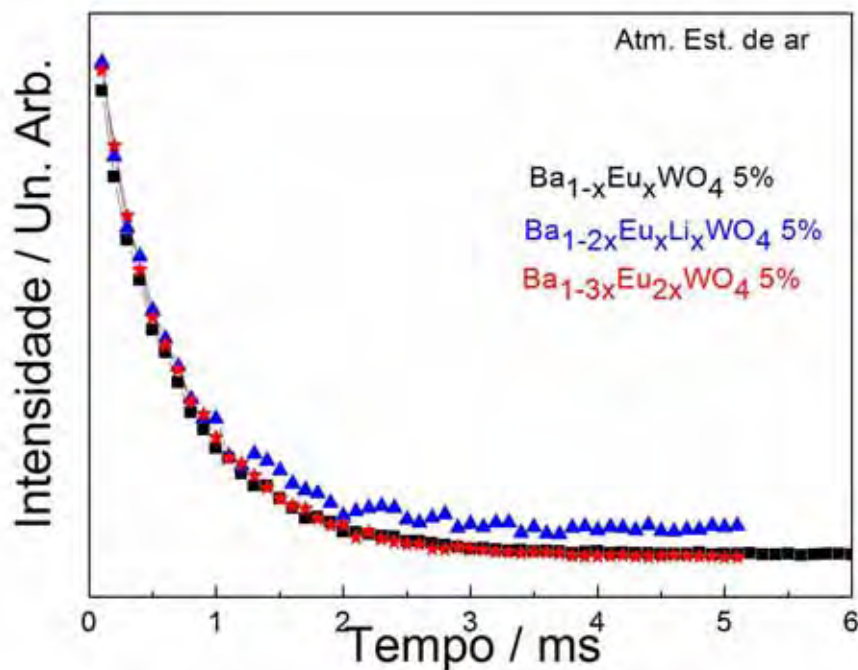
sendo que  $\tau$  é o tempo de vida medido ou tempo de vida médio e representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair  $1/e$  da população original. Este não deve ser confundido com  $\tau_0$ . Para  $\tau_0$  supõe-se que o único processo de decaimento é a luminescência. Depois de obtidas as curvas de decaimento de emissão para um dado material, estas curvas devem ser linearizadas pela aplicação do logaritmo neperiano e então se assume que o coeficiente angular da reta obtida é o inverso do tempo de vida de decaimento do material.

Medidas de tempo de vida e de decaimento de emissão foram realizadas para amostras de tungstato de bário (obtidos por Pechini) dopados com európio com diferentes concentrações. A excitação foi fixada em 270 nm (TC). Já a emissão foi fixada em 587 nm para as amostras que possuem a transição (0-1) mais intensa comparada à transição (0-2). Para as amostras com a transição hipersensível mais intensa (0-2) comparada à transição (0-1) a emissão foi fixada em 612 nm. As curvas de decaimento das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  e  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  contendo diferentes concentrações de európio estão na Figura 64 e 65.

**Figura 64.** Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de íons  $Eu^{3+}$ .



**Figura 65.** Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}Li_xWO_4$  e  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar dopadas com 5% em mol de íons  $Eu^{3+}$ .



Em todos os casos é possível identificar decaimentos exponenciais dependentes da concentração de dopante. O tempo de vida de decaimento possui um decréscimo com a concentração de ativador. Este efeito já é esperado uma vez que transições não radiativas de transferência de energia devem ocorrer com maior frequência, dada a proximidade dos sítios emissores.

Nas curvas de decaimento apresentadas anteriormente foi realizado a linearização produzindo uma reta, que caracteriza que o decaimento dos sistemas segue uma exponencial simples de primeira ordem, permitindo o cálculo do tempo de vida apenas pelo coeficiente angular. A Tabela 10 mostra os valores de decaimento obtidos para todas as amostras obtidas a 1100° C.

**Tabela 10.** Valores de decaimento ( $\tau$  em ms) / erro (%) obtidos das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Li}^+$  obtidas a 1100°C.

Amostra	Atmosfera	Concentração de $\text{Eu}^{3+}$		
		1%	3%	5%
$\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	Estática de ar	1,78 / 6,1	0,92 / 5,2	0,63 / 5,3
$\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	Argônio	0,78 / 3,3	0,66 / 3,2	0,53 / 3,2
$\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$	Mistura verde	0,34 / 2,8	0,39 / 2,8	0,33 / 1,5
$\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$	Estática de ar	1,76 / 5,2	0,51 / 5,1	0,46 / 4,9
$\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$	Estática de ar	0,65 / 3,2	0,55 / 4,3	0,52 / 3,9

Uma análise simples, considerando erros intrínsecos pequenos, dos resultados de tempo de vida da Tabela 10 mostra que:

(1) Independente do tratamento térmico os valores de tempo de vida diminuem com o aumento da concentração de dopante o que indica que os processos não radiativos aumentam com o aumento da concentração de dopantes. Esses são conhecidos como processos de supressão da luminescência por concentração que têm origem em recombinação devido à presença de defeitos e/ou transferências de energia por relaxação cruzada, realizada entre os íons dopantes próximos.

(2) Para a mesma concentração de dopante quanto menos oxidante a atmosfera, menor o valor do tempo de vida. Valores mais baixos de tempo de vida estão relacionados também com o aumento da probabilidade de transições radiativas devido a “quebra de regras de seleção”. Assim contribuem com os menores valores de tempo de vida: menores simetrias que tornam as transições por dipolo elétrico, (como a monitorada neste trabalho), mais permitidas; menores distancias de ligação que podem permitir misturas de funções mais efetivas misturando paridades; acoplamentos spin-orbita que aumentam também as misturas de funções e a probabilidade de transição. Diminuição de simetria ou de menores distancias de ligação ou presença de tungstênio reduzido pode ter efeito na diminuição do tempo de vida.

(3) Comparando-se a compensação de cargas, para a menor concentração de dopante os menores valores de tempos de vida estão associados ao processo de dopagem onde vacâncias de bário são criadas. No entanto, para as concentrações maiores, 3 e 5% a presença de lítio aumenta a probabilidade dos processos não radiativos.

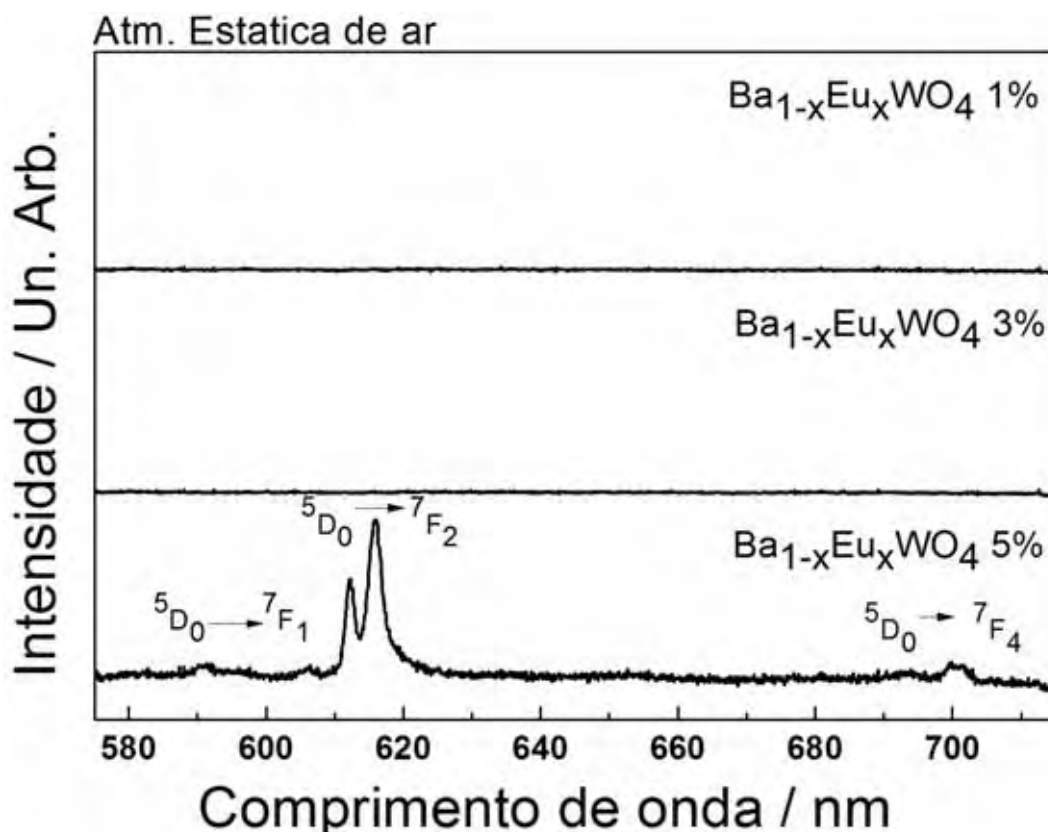
#### **4.8. Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X (XEOL)**

O efeito dos defeitos é mais difícil de associar às propriedades de luminescência com excitação por raios X. Isso se deve a ambigüidade de atribuição de defeitos sem um conhecimento profundo das etapas de preparação de um determinado material. A dopagem pode levar a formação de defeitos como consequência de efeitos de compensação de carga, tornando-se um método indireto de determinação dos efeitos da criação de defeitos na cintilação.

##### *4.8.1 $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ (sob atmosfera estática de ar, influência da porcentagem de dopante).*

Na Figura 66 estão os espectros de luminescência com excitação por raios X (XEOL) das amostras da matriz  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  dopadas com diferentes porcentagens de dopante tratadas a 1100°C em atmosfera estática de ar. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

**Figura 66.** Espectros XEOL das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .



Nos espectros de luminescência com excitação por raios X não é observada a emissão para todas as amostras. Anteriormente foi discutido nos espectros de FTIR e PL que os estados localizados possuem relação com os íons  $CO_3^{2-}$  e que a presença desses íons afeta as propriedades de luminescência com excitação por raios X ou radiação UV.

A presença de íons carbonato  $CO_3^{2-}$  na amostra dopada com 1% em mol de dopante como verificado anteriormente nos espectros de FTIR e RAMAN possuem menor emissão fotoluminescente (espectros PL) e a presença dessa impureza (provavelmente na superfície do material) afeta as propriedades de luminescência com excitação por raios X (como observado na Figura 68 as amostras com 1 e 3% não apresentam emissão com excitação por raios X).

De acordo com o modelo geralmente aceito dos processos de recombinação em isolantes, os elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) tendem a se difundir através do material em direção a superfície até se combinarem no bulk ou na superfície. A recombinação pode ser radiativa nos centros de luminescência ou não radiativa nos centros de supressão, ou

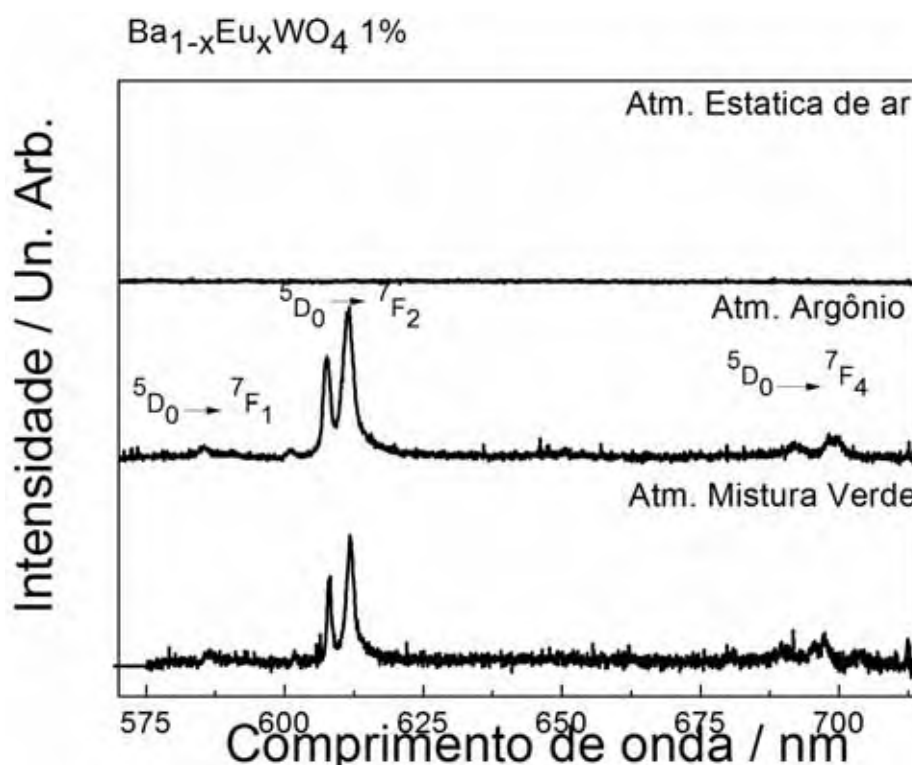
seja, a presença de íons carbonato favorecem processos não radiativos com excitação por raios X e a amostra não apresenta emissão.

Com o aumento da porcentagem de dopante (de 1 para 5% em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) bandas associadas a íons carbonato não foram observadas e sim bandas referentes a deformação angular de íons  $\text{CO}_2^-$  e as amostras nessas condições apresentam luminescência com excitação por raios X. Logo, os íons  $\text{CO}_2^-$  podem favorecer a formação de novos defeitos que proporcionaram uma mudança no comportamento PL e XEOL dessas amostras. Apenas os compostos contendo íon  $\text{CO}_2^-$  apresentam emissão com excitação por raios X. Assim, a presença desse íon radicalar parece ser fundamental para o mecanismo de luminescência com excitação por raios X do composto  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

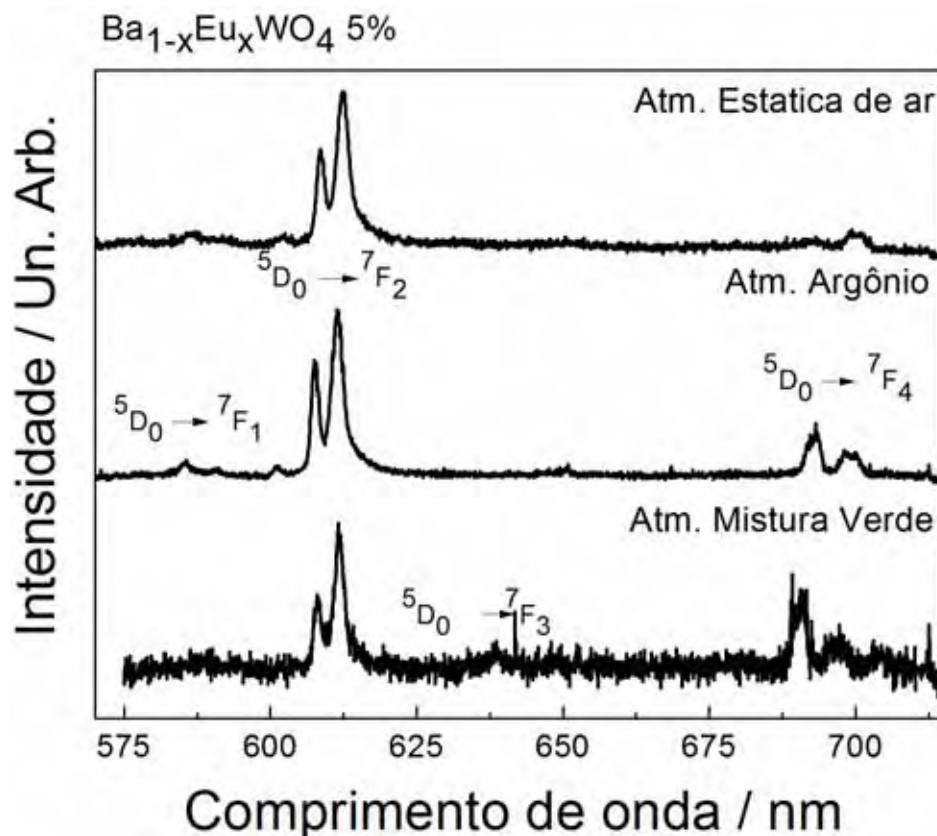
#### 4.8.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ (sob diferentes atmosferas: estática de ar, argônio e mistura verde).

Muita atenção tem sido dada para investigar defeitos nas estruturas dos tungstatos, principalmente relacionados aos defeitos devido a compensação de cargas. Nas Figura 67 e 68 estão os espectros de luminescência com excitação por raios X (XEOL) das amostras  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  dopadas, respectivamente, com 1 e 5% em mol de dopante, tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em diferentes atmosferas de tratamento térmico.

**Figura 67.** Espectros XEOL das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente, argônio e mistura verde dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 68.** Espectros XEOL das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente, argônio e mistura verde dopadas com 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



Com relação às amostras com 1% em mol de dopante tratadas em diferentes atmosferas (Figura 67), apenas a amostra com tratamento térmico em atmosfera estática de ar não apresenta emissão. Durante as discussões dos resultados obtidos em técnicas anteriores também foi apontada a hipótese da formação de vacâncias de oxigênio e/ou oxigênio intersticial durante o tratamento térmico em diferentes atmosferas. Como observado nos perfis espectrais de FTIR, RAMAN, DRS e PL a atmosfera redutora (mistura verde) e inerte (argônio) contribuem com o aumento do número de defeitos quando comparadas com as amostras com tratamento térmico em atmosfera (estática de ar). A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  também é mais intensa para as amostras tratadas em atmosfera diferente da estática de ar indicando maior proximidade entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  devido ao maior número de vacâncias de oxigênio presentes nessas amostras.

Tais defeitos (maior proporção em atmosfera de argônio e mistura verde) são importantes no processo de emissão com excitação por raios X. Portanto, a atmosfera de tratamento térmico também pode influenciar na simetria do sítio de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupado na

matriz  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e conseqüentemente na emissão do material quando excitado por raios X.

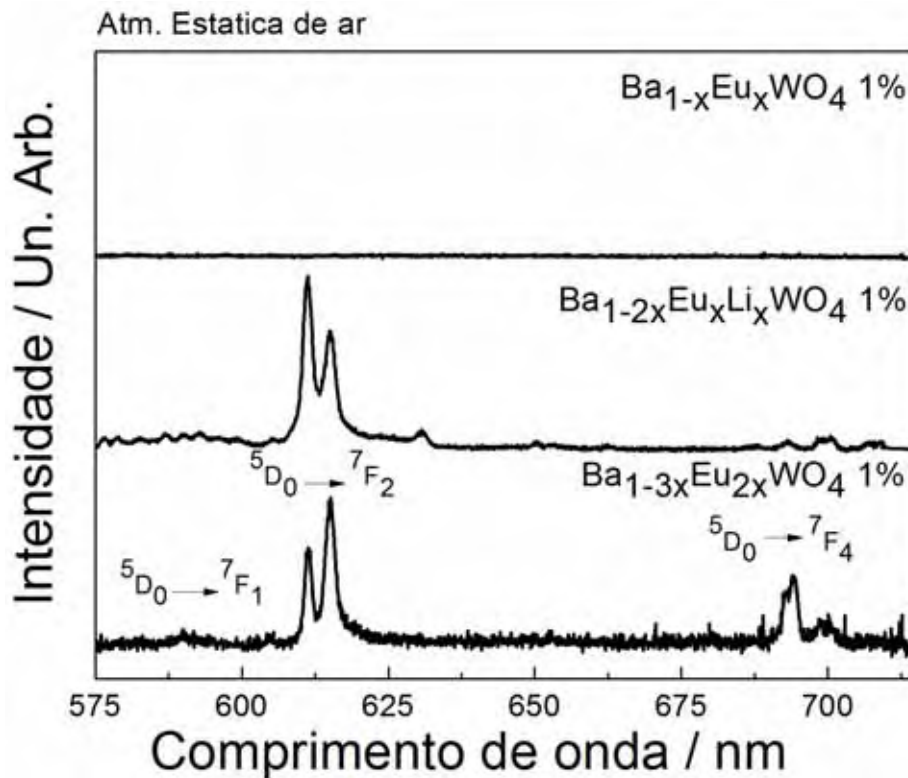
#### 4.8.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ , $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$ e $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$ (sob atmosfera estática de ar).

Nas Figura 69 e 70 estão os espectros XEOL das amostras tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar, dopadas e codopadas, respectivamente com 1 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ . Para as amostras com 1% de dopante (Figura 69), apenas a amostra sem compensação de cargas não apresenta emissão, ou seja, a compensação de cargas (apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  ou com a inserção de codopante  $\text{Li}^+$ ) favorece a distorção dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupados influenciando um aumento no número de defeitos no material que são fundamentais no mecanismo de luminescência com excitação por raios X. Com relação as amostras dopadas com 5% de dopante (Figura 70) todas as amostras apresentaram emissão quando excitadas com raios X. Anteriormente, foi discutido e apresentado que o aumento de dopante (e codopante) favorece a distorção do retículo cristalino e o número de defeitos. Tais fatores são fundamentais para o mecanismo de excitação com raios X da matriz  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

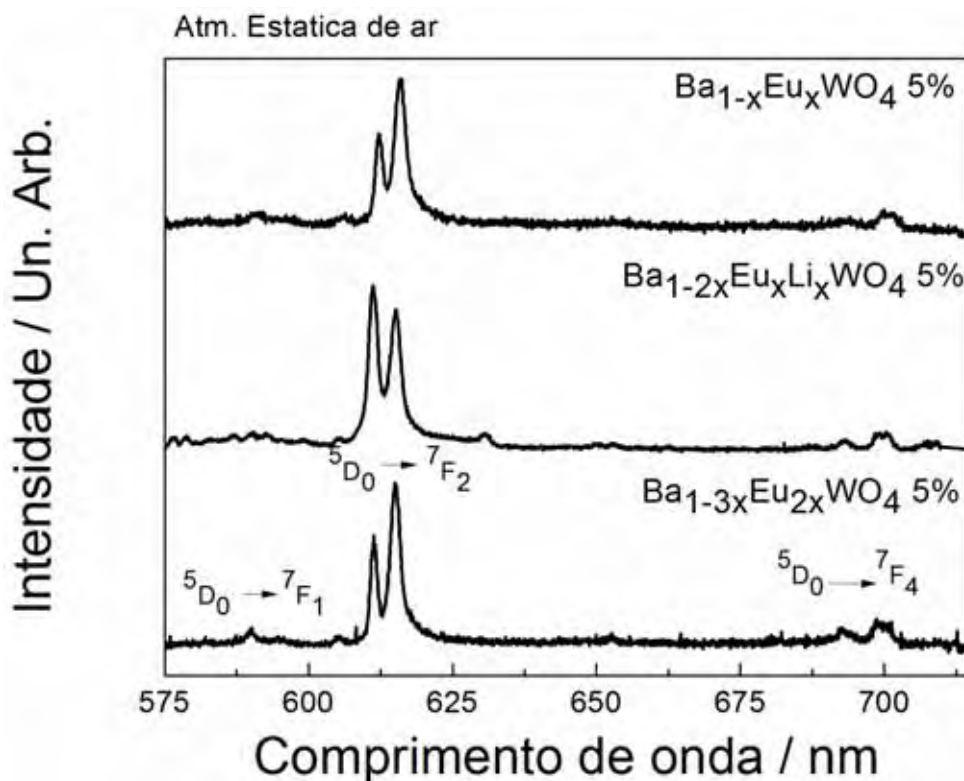
Outra observação importante é que as intensidades de emissão relativas, dentro do conjunto de transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  variam com a compensação de carga ou não (Figura 70), fato que está também relacionado com os sites de simetria ocupados pelo  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 69.** Espectros XEOL das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar com 1% em mol de  $Eu^{3+}$ .



**Figura 70.** Espectros XEOL das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  em atmosfera estática de ar com 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .



## 5. Conclusão

A partir dos XRD (FWHM e tamanho médio de cristalito), FTIR, RAMAN, DRS, (valores de *bandgap* das amostras) e PL observou-se que as amostras contendo menor concentração em mol de íons  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram maior organização estrutural a curto, médio e longo alcance em comparação às amostras contendo maiores concentrações de dopante em mol. As amostras dopadas com a maior concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  nesse trabalho (5% em mol) apresentaram os menores valores de *bandgap*, logo a densidade de estados na região proibida são maiores.

Os espectros de emissão revelam três efeitos observados para a distribuição de sítios do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Para os compostos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopados com 1 e 3% em mol (atmosfera estática), os espectros de fotoluminescência indicam que o dopante ( $\text{Eu}^{3+}$ ) ocupa sítios de alta simetria (com centro de inversão), os compostos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  dopados com 1, 3 e 5 % em mol (atmosfera argônio) e (atmosfera de mistura verde) ocupam sítios de baixa simetria (sem centro de inversão).

A ausência dos íons  $\text{CO}_2^-$  (espectros de FTIR) revela que os sítios de íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupados (EFL) possuem centro de inversão, mas as amostras não apresentam emissão quando excitadas por raios X (XEOL). Já as amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  que possuem íons  $\text{CO}_2^-$  (espectros de FTIR) em sua composição apresentam emissão quando excitadas por raios X (XEOL) indicando que a presença desses íons para a compensação de carga na matriz gera novos defeitos nos materiais que são fundamentais no processo de cintilação. Com relação às amostras codopadas com íons  $\text{Li}^+$  os defeitos provavelmente estão ligados à formação de grupos tungstatos com deficiência em íons óxidos, isto é  $[\text{WO}_3]$ , provavelmente pela formação de vacâncias de oxigênio e vacâncias de bário. As vacâncias de oxigênio no sistema foram comprovadas com a mudança da atmosfera estática de ar para atmosfera dinâmica de ar. As vacâncias de oxigênio também são fundamentais para a intensificação da luminescência com excitação por raios X.

## PERSPECTIVAS

Para melhor estudar e atribuir os defeitos intrínsecos e extrínsecos das matrizes de estudo  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  é de fundamental importância a realização de medidas de EPR (espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica) para comprovar a existência de íons radicais  $\text{CO}_2^-$  e também a presença de vacâncias de oxigênio e bário apontados como protagonistas do mecanismo de luminescência com excitação por raios X das amostras obtidas pelo método Pechini. Outra caracterização que pode contribuir com o enriquecimento dos dados obtidos é a condutividade elétrica como tentativa para descrever os defeitos estruturais mais prioritários/majoritários.

As medidas realizadas (PL e XEOL) podem ser complementadas com novos parâmetros a analisar, por exemplo, Radiation Damage (Dano por Radiação) e Extinção Térmica.

Com relação aos trabalhos desenvolvidos para posterior publicação, um artigo já está pronto para ser submetido para a análise e aprovação da revista e um segundo artigo está em fase de desenvolvimento.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, R. et al.  $\text{Eu}^{3+}$  luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. **Optics Communications**, v. 281, p. 108-112, 2008.
- BARROS, L. S. et al. Synthesis and photoluminescent behavior of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped alkaline-earth tungstates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, p. 635-640, 2012.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994.
- BLASSE, G.; SCHIPPER, W. J. Low-temperature photoluminescence of strontium and barium tungstate. **Physica Status Solidi A**, v. 25, p. K163-K170, 1974.
- BLISTANOV, A. A. et al. Luminescence of crystals of divalent tungstates. **Physical Properties Crystals**, v. 50, p. 319-325, 2005.
- BOISSEVAIN, C. H.; DREA, W. F. Luminescence excited by X – rays in colloidal alkaline earth salts. **Physical Review**, v. 31, p. 851-857, 1928.
- CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of  $\text{BaWO}_4$ . **Crystal Growth Design**, v. 9, p. 1002-1012, 2009a.
- CAVALCANTE, L. S. et al. Photoluminescent behavior of  $\text{BaWO}_4$  powders processed in microwave-hydrothermal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, p. 195-200, 2009b.
- CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$** . 2008. 265 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- CULLITY, B. D. **Elements of X ray diffraction**. 3rd ed. New York: AW Publish, 1967.
- FREVEL, L. K. et al. Tabulated diffraction data for tetragonal isomorphs. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 83-93, 1946.
- HANUZA, J.; MacZKA, M.; VAN DER MASS, J. H. Vibrational properties of double tungstates of the  $\text{MIMIII}(\text{WO}_4)_2$  family (MI = Li, Na, K; MIII = Bi, Cr). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, p. 177-188, 1995.
- HUANG, Y. Effects of trivalent rare-earth ions on spectral properties of  $\text{PbWO}_4$  crystals. **Materials Science and Engineering, B**, v. 121, p. 103-107, 2005.
- HUANG, Y. et al. Luminescence spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  ions and interstitial oxygen in  $\text{PbWO}_4$  crystal. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, p. 75-80, 2008.

- IVLEVA, L. I. et al. Growth of optically homogeneous BaWO<sub>4</sub> single crystals for RAMAN lasers. **Journal of Crystal Growth**, v. 304, p. 108-113, 2007.
- JIMENEZ, I. N. Crystalline structure of barium tungstate. **Review Academic Science**, v. 29, p. 111-149, 1932.
- LAGUTA, V. V. et al. Electron traps related to oxygen vacancies in PbWO<sub>4</sub>. **Physical Review B**, v. 67, p. 205102/1-205102/8, 2003.
- LAGUTA, V. V. et al. Physics of lead tungstate scintillators. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 55, p. 1275-1282, 2008.
- LECOQ, P. et al. **Inorganic scintillators for detectors systems**. New York: Springer, 2006. p. 8.
- LIMA, R. C. Photoluminescent property of mechanically milled BaWO<sub>4</sub> powder, **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 741-746, 2007.
- LIN, L. et al. Luminescent properties of rare – earth – doped CaWO<sub>4</sub> phosphor films prepared by the Pechini sol – gel process. **Journal of Physical: Condensed Matter**, v. 15, p. 5154-5169, 2003.
- LIU, B. et al. The traps effect on temperature dependence of luminescence from PbWO<sub>4</sub> crystals. **Chemical Physics Letters**, v. 362, p. 296-300, 2002.
- LOYALKA, S. K.; RIGGS, C. A. Inverse problem in diffuse reflectance spectroscopy: accuracy of the Kubelka-Munk equations, **Applied Spectroscopy**, v. 49, p. 1107-1110, 1995.
- MAI, M.; FELDMAMN, C. Microemulsion based synthesis and luminescence of nanoparticulate CaWO<sub>4</sub>, ZnWO<sub>4</sub>, CaWO<sub>4</sub>:Tb and CaWO<sub>4</sub>:Eu. **Journal Materials Science**, v. 47, p. 1427-1435, 2011.
- MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.354, p. 4770-4776, 2008.
- MING-GUO, M.; YIN-GIE, Z.; SHU-HONG, L. A simple route to the synthesis of BaCrO<sub>4</sub> microstructures at room temperature. **Materials Research Bulletin**, v. 44, n. 2, p. 288-293, Feb. 2007.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: Wiley-Interscience, 2007.

NAVARRO, I.; PALACIOS, J. The crystalline structure of barium tungstates. **Anales de la Real Sociedad Espanola de Fisica e Química**, v. 27, p. 846-849, 1929.

PAN, H.; HOJAMBERDIEV, M.; ZHU, G. Hydrothermal synthesis of quasi-monodisperse  $\text{AWO}_4$  (A = Ca, Sr e Ba) microspheres. **Journal Materials Science**, v. 47, p. 746-753, 2012.

PARK, K. et al. Optical properties of  $\text{Eu}_2(\text{WO}_3)_4$  and  $\text{Tb}(\text{WO}_4)_3$  and  $\text{CaWO}_4$  doped with  $\text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Tb}^{3+}$  - revisited. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 53, n. 4, p. 2220-2223, 2008.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for x- ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, p. 978-982, 1939.

PIRES, A. M. et al.  $\text{Eu}^{3+}$  as a spectroscopic probe in phosphors based on spherical fine particle gadolinium compounds. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 785-790, 2001.

PONTES, F. M. et al. Preparation, structural and optical characterization of  $\text{BaWO}_4$  and  $\text{PbWO}_4$  thin films prepared by a chemical route. **Journal of European Ceramic Society**, v. 23, p. 3001-3007, 2003.

PHURUANGRAT, A. Barium molybdate and barium tungstate nanocrystals synthesized by a cyclic microwave irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 955-959, 2008.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.10, p. 253-290, 1981.

SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165-195, 2000.

SCHOLDEN, R. et al. Alkaline earth molybdates, tungstates and urيناتes of valance stages IV, V and VI. **Zutchrift fuer Natureforschung**, v. 105, p. 178-179, 1955.

SMITH, E. F. The sodium tungstates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 44, p. 2027-2036, 1922.

SILLEN, R. et al. The O position in tungstates and molybdates with the scheelite structure. **Arkiv foer Kemi Mineralogi och Geologi**, v. 17A, p. 1-27, 1943.

SIQUEIRA, R. P. F. Microwave-hydrothermal preparation of alkaline-earth-metal tungstates. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 22, p. 6083-6093, 2010.

SIQUEIRA, K. P. F.; DIAS A. Incipient crystallization of transition-metal tungstates under microwaves probed by Raman scattering and transmission electron microscopy. **Journal Nanoparticle Research**, v. 13, p. 5927-5933, 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (USA). M. P. Pechini. **Method of preparing lead alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

STOYANOVA, R.; ANGELOV, S.; ATANASOV, M. Emission spectra of  $\text{CO}_2^-$  radicals, stabilized in  $\text{SrCO}_3$  obtained by thermal decomposition of  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . **Chemical Physics**, v. 147, p. 415-420, 1990.

SU, Y. Synthesis and optimum luminescence of  $\text{CaWO}_4$ -based red phosphors with codoping of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Na}^+$ . **Chemical Materials**, v. 20, p. 6060-6067, 2008.

THONGTEM, T. Synthesis of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{BaWO}_4$  with nanosized particles using cyclic microwave radiation. **Materials Science**, v. 9, p. 258-261, 2008.

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

ZHAO, H. et al. Ab initio study of electronic structures of  $\text{BaMoO}_4$  crystals containing an interstitial oxygen atom. **Journal of Physics and Chemistry of Solid**, v. 71, p. 1639-1643, 2010.

ZHURAVLEV, V. D. et al. Analysis of solid solutions stability in scheelite-type molybdates and tungstates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 10, p. 2785-2789, 2011.

### Anexo A – Notação Kröger-Vink

Kröger & Vink realizaram convenções para a nomenclatura de defeitos pontuais em sólidos iônicos:

(a) os símbolos M, X e V designam, respectivamente, a condição de cátion, ânion e vacância de um átomo na estrutura cristalina;

(b) os símbolos subscritos  $M$ ,  $X$  e  $i$ , designam o tipo de sub-rede (sítio considerado), respectivamente, cátion, ânion e intersticial.

(c) os símbolos subscritos representam “a carga efetiva” dos elementos no sítio considerado:

- $\times$  indica carga efetiva neutra
- $^{\circ}$  indica uma carga efetiva positiva (+1)
- $'$  indica uma carga efetiva negativa (-1)

(d) as cargas livres – elétrons e buracos – são representados, respectivamente, por  $e^-$  e  $h^+$ .

O quadro A1 apresenta as principais notações de defeitos, resultantes da combinação dos diferentes símbolos descritos acima.

**Quadro A1.** Notação Kröger & Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede tipo MO).

Simbologia	Definições
$M_M$	Cátion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$X_X$	Ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$V_M$	Vacância catiônica
$V_M''$	Carga efetiva (2-) na vacância catiônica
$V_X$	Vacância aniônica
$V_X^{\circ\circ}$	Carga efetiva (2+) na vacância aniônica
$M_i$	Cátion em sítio intersticial
$M_i^{\circ\circ}$	Carga efetiva do cátion (2+) em sítio intersticial
$X_i$	Ânion em sítio intersticial
$X_i''$	Carga efetiva do ânion (2-) em sítio intersticial

#### Referência

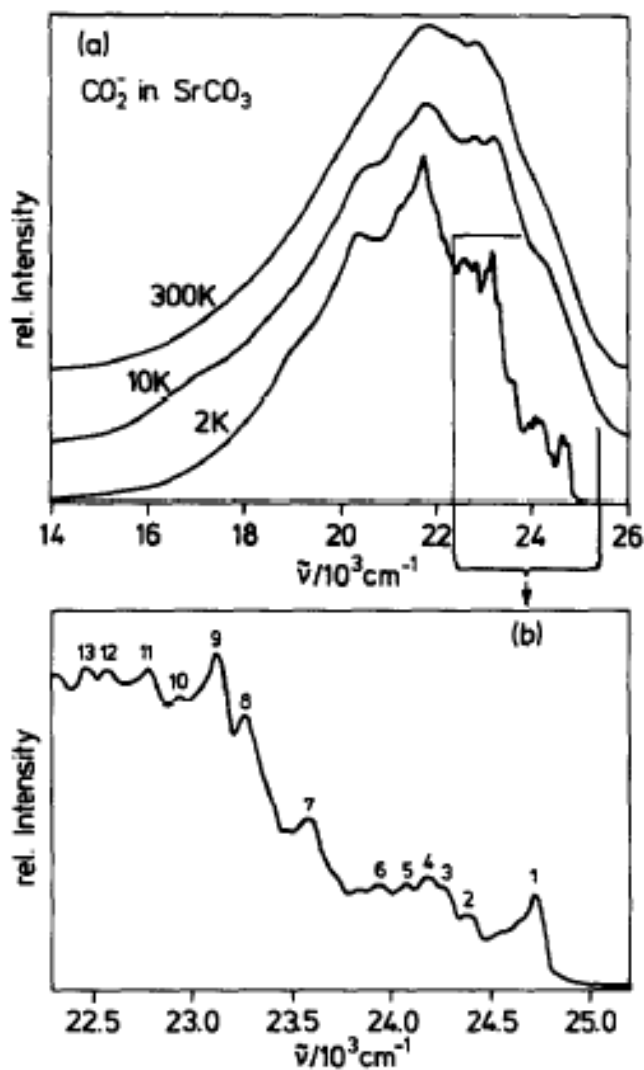
UNICAMP (Universidade de Campinas) – Notação de Kröger-Vink para defeitos pontuais em sólido iônicos – Editoria LQES – disponível em:

[http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia\\_lqes\\_index\\_defeitos\\_pontuais.pdf](http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_index_defeitos_pontuais.pdf), acesso em 09 mai 2012.



**Anexo B** – Espectro de emissão dos íons radicais  $\text{CO}_2^-$

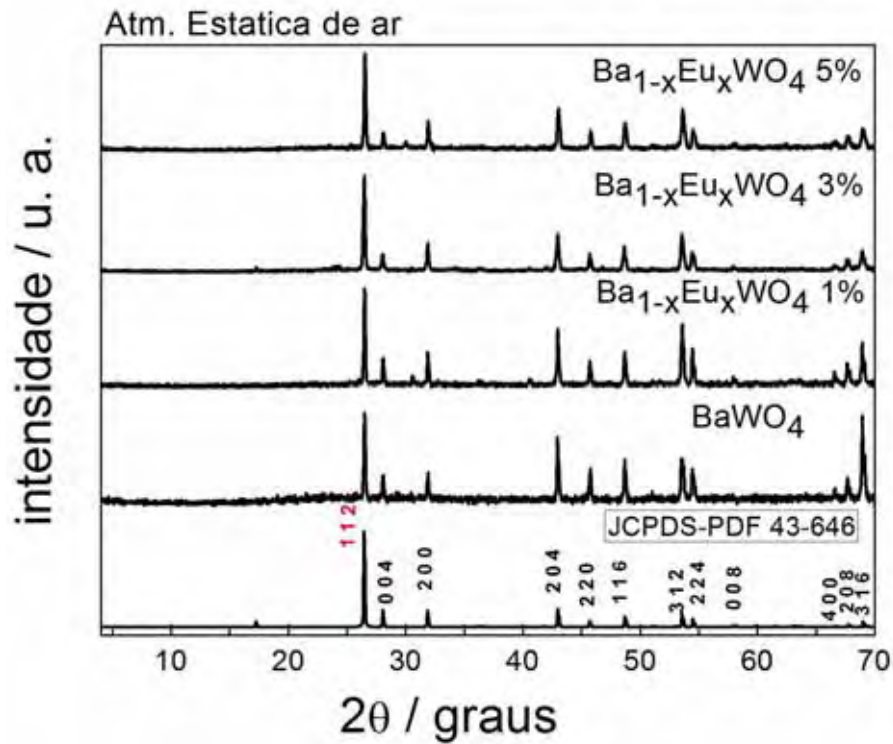
**Figura B.** a) Espectro de luminescência de  $\text{CO}_2^-$  em  $\text{SrCO}_3$  em temperatura ambiente,  $T = 10\text{K}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 325\text{ nm}$ ) e  $T = 2\text{ K}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 363\text{ nm}$ ). b) ampliação do espectro de emissão  $T = 2\text{ K}$ .



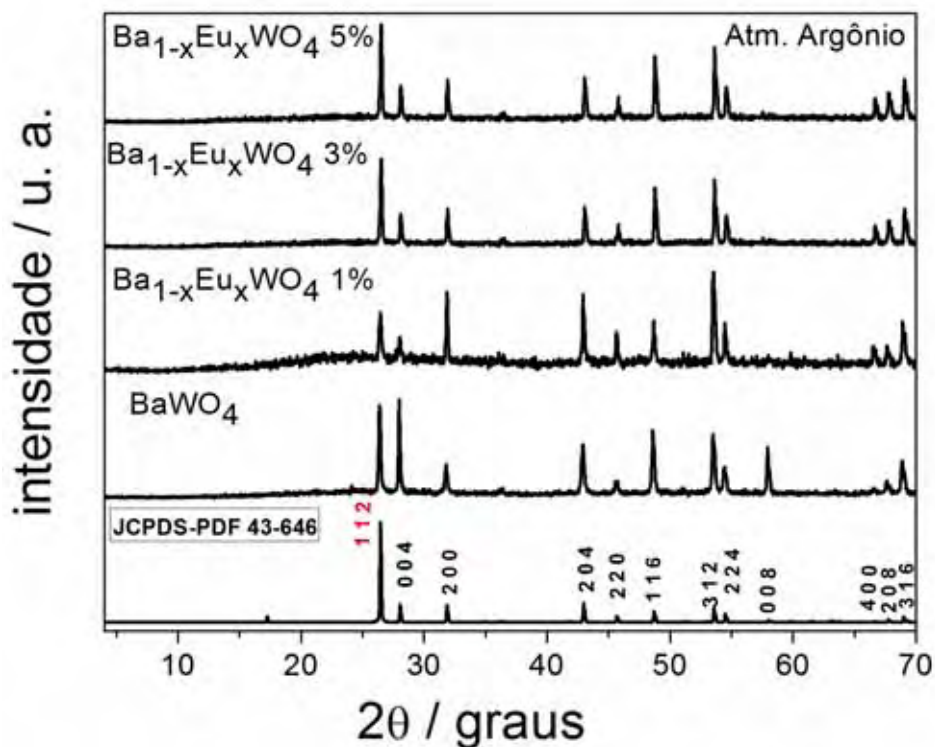
STOYANOVA, R.; ANGELOV, S.; ATANASOV, M. Emission spectra of  $\text{CO}_2^-$  radicals, stabilized in  $\text{SrCO}_3$  obtained by thermal decomposition of  $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . **Chemical Physics**, v. 147, p. 415-420, 1990.

## Apêndice A – Difratomogramas de Raios X

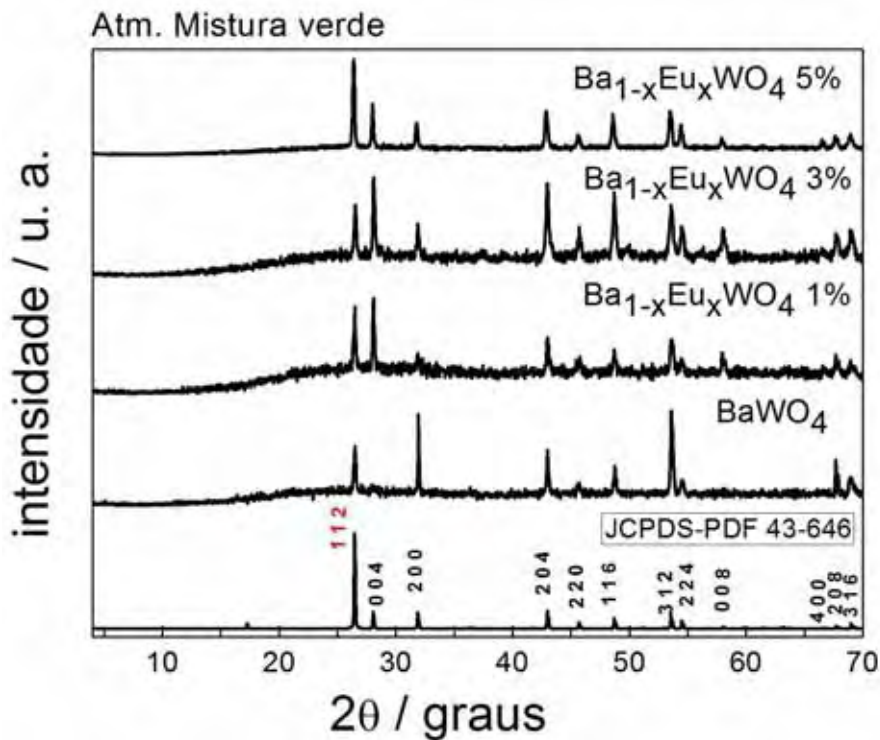
**Figura A1.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



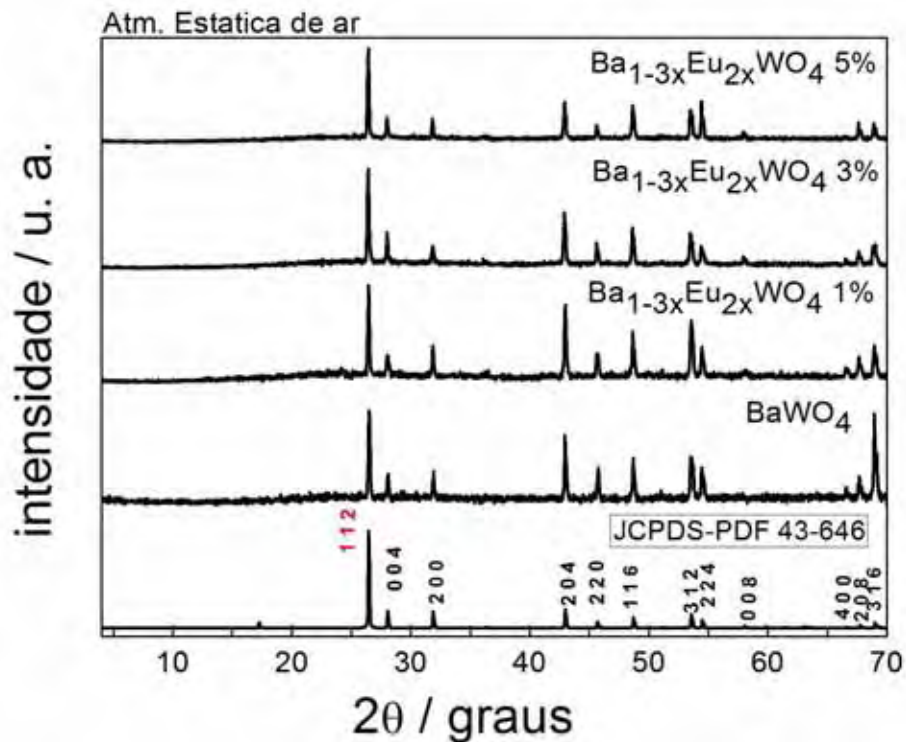
**Figura A2.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



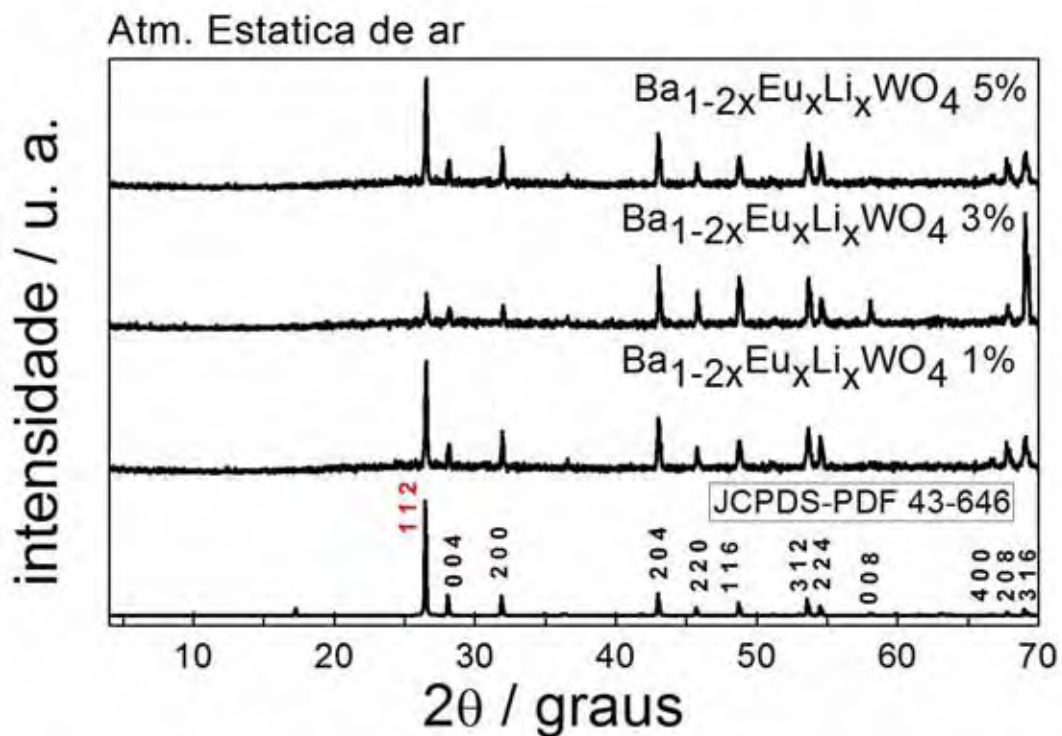
**Figura A3.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol  $\text{Eu}^{3+}$ .



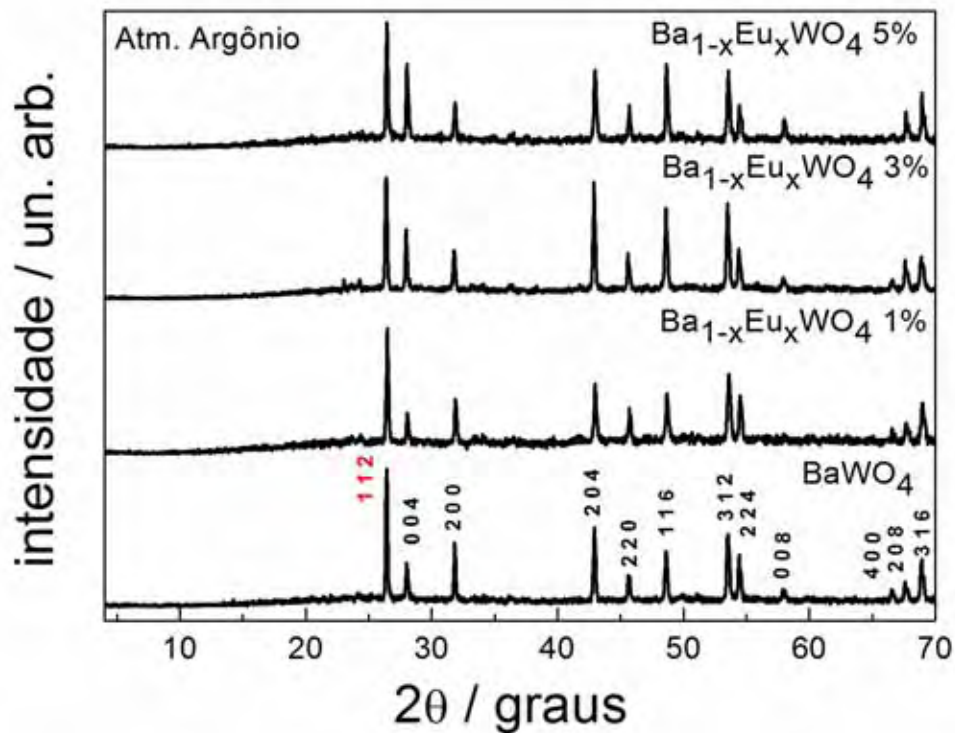
**Figura A4.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



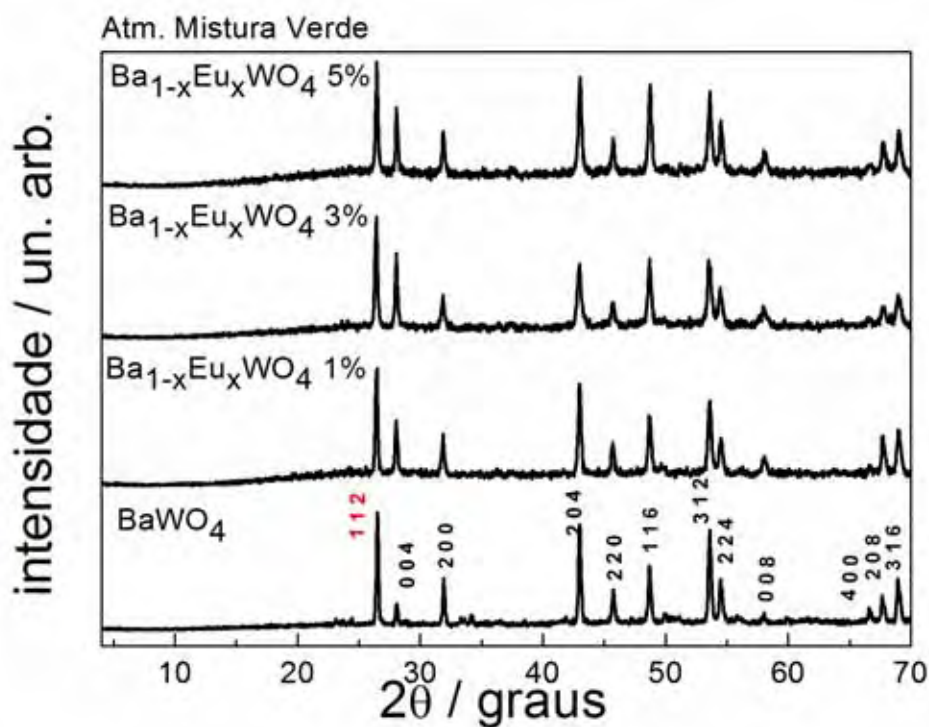
**Figura A5.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



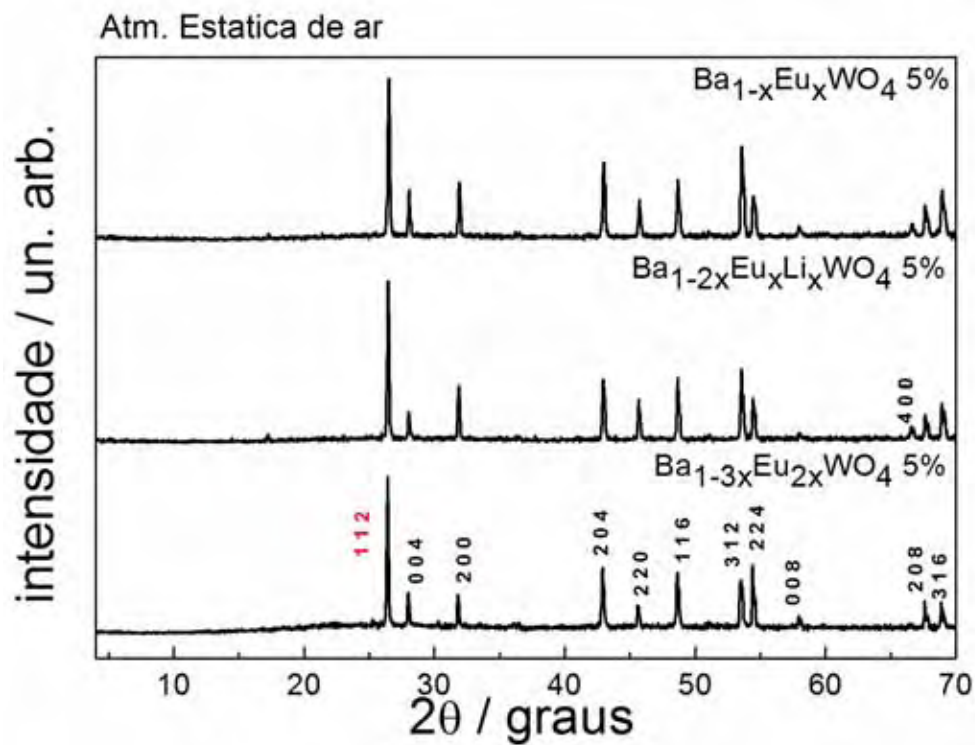
**Figura A6.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura A7.** Difratomogramas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura A8.** Difratoformas de raios X das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas e com compensação de cargas) tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



## Anexo B – Distâncias interplanares

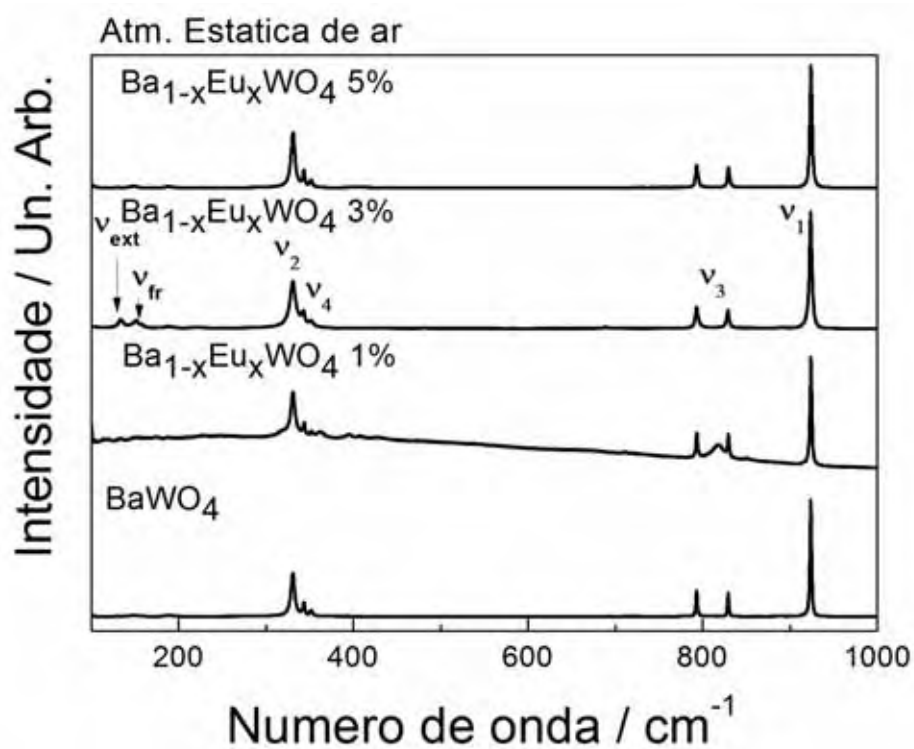
**Tabela B.** Distâncias interplanares (Å) e planos hkl das amostras de BaWO<sub>4</sub> nominalmente puras e dopadas com Eu<sup>3+</sup> tratadas a 1100°C.

Plano	101	112	004	200	204	220	116	312	224	008	400	208	316
JCPDF	5,13	3,36	3,18	2,80	2,10	1,98	1,87	1,71	1,68	1,59	1,40	1,38	1,36
BW100	5,12	3,36	3,16	2,79	2,10	1,98	1,87	1,71	1,68	----	1,40	1,38	1,36
BW101	----	3,36	3,17	2,79	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	1,58	1,40	1,38	1,35
BW103	5,12	3,36	3,16	2,81	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	1,58	1,40	1,38	1,36
BW105	----	3,36	3,16	2,79	2,09	1,98	1,86	1,70	1,68	1,59	1,40	1,38	1,36
CW101	----	3,35	3,17	2,80	2,10	1,98	1,86	1,71	1,68	1,58	1,40	1,38	1,36
CW103	----	3,36	3,18	2,80	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	1,58	1,40	1,38	1,35
CW105	----	3,35	3,17	2,80	2,10	1,98	1,86	1,71	1,68	1,58	1,40	1,38	1,36
H100	----	3,36	----	2,80	2,09	1,97	1,86	1,70	----	----	----	1,38	1,35
H101	----	3,36	3,18	2,80	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	1,58	----	1,38	1,35
H103	----	3,36	3,18	2,80	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	1,58	----	1,38	1,35
H105	----	3,36	3,17	2,80	2,09	1,98	1,87	1,71	1,68	1,58	1,40	1,38	1,35
AR000	----	3,36	3,18	2,80	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	1,58	1,40	1,38	1,35
AR101	----	3,36	3,18	2,80	2,09	1,98	1,86	1,70	1,68	----	1,40	1,38	1,35
AR103	----	3,36	3,17	2,80	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	----	1,40	1,38	1,35
AR105	----	3,36	3,18	2,80	2,10	1,97	1,86	1,70	1,68	----	1,40	1,38	1,35
LW101	----	3,36	3,18	2,80	2,09	1,97	1,86	1,70	1,68	----	1,40	1,38	1,35
LW103	----	3,36	3,17	2,80	2,10	1,98	1,86	1,70	1,68	----	1,40	1,38	1,36
LW105	----	3,36	3,16	2,79	2,09	1,98	1,86	1,70	1,68	1,59	1,40	1,38	1,36

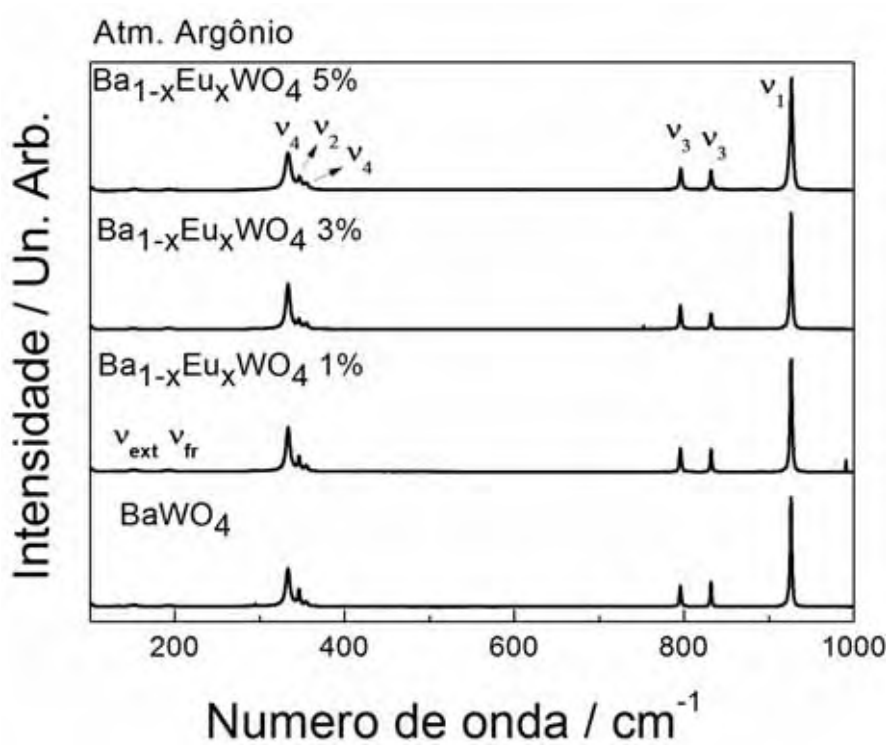
Legenda: **BW** (atmosfera estática de ar, sem compensação de cargas), **CW** (atmosfera estática de ar, compensação de cargas com íons Eu<sup>3+</sup>), **LW** (atmosfera estática de ar, compensação de cargas com íons Eu<sup>3+</sup> e Li<sup>+</sup>), **AR** (atmosfera argônio, sem compensação de cargas), **H** (atmosfera mistura verde, sem compensação de cargas). **O último algarismo indica a porcentagem de dopante (0, 1, 3 ou 5%).**

### Apêndice C – Espectros RAMAN

**Figura C1.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

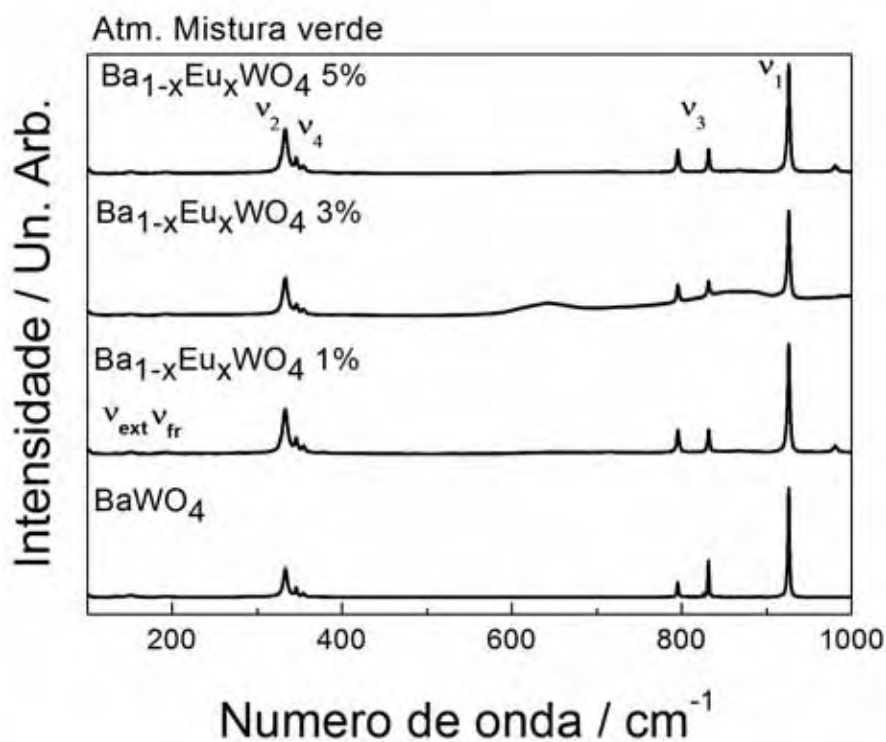


**Figura C2.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

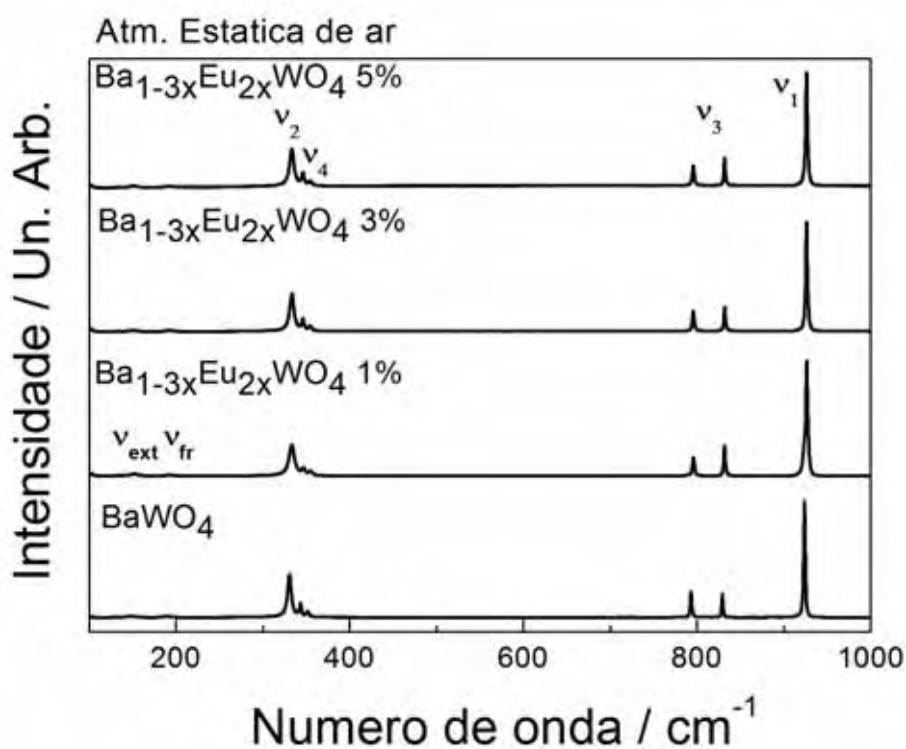




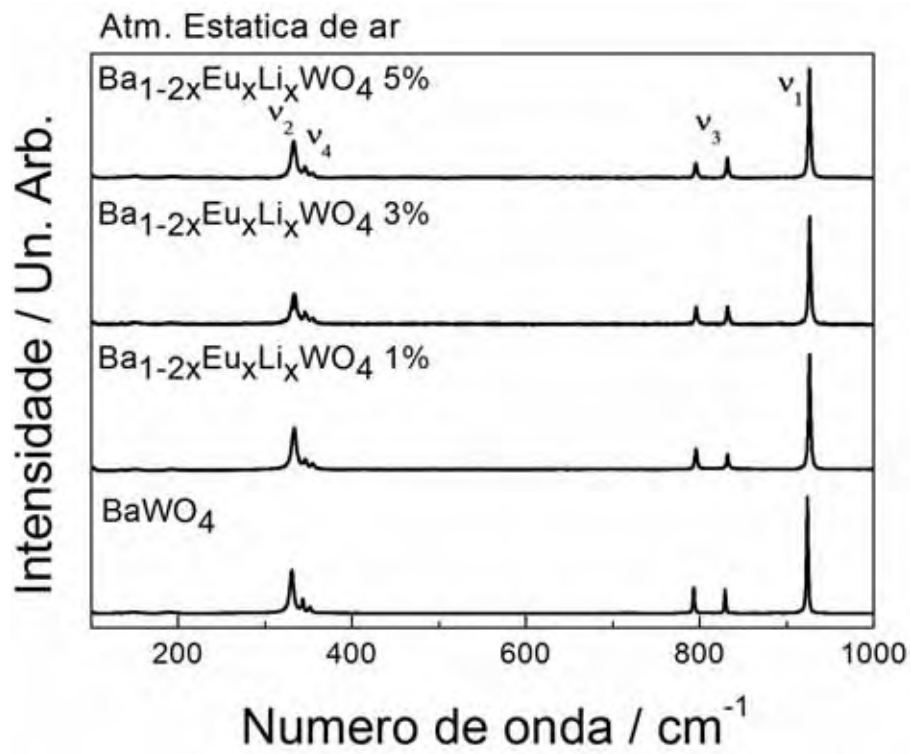
**Figura C3.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura C4.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

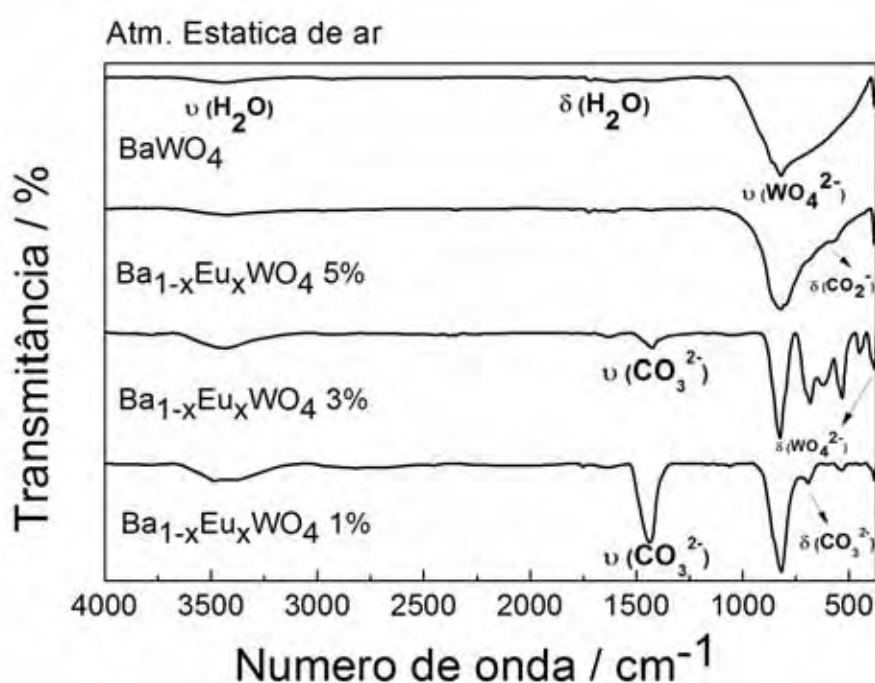


**Figura C5.** Espectros RAMAN das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

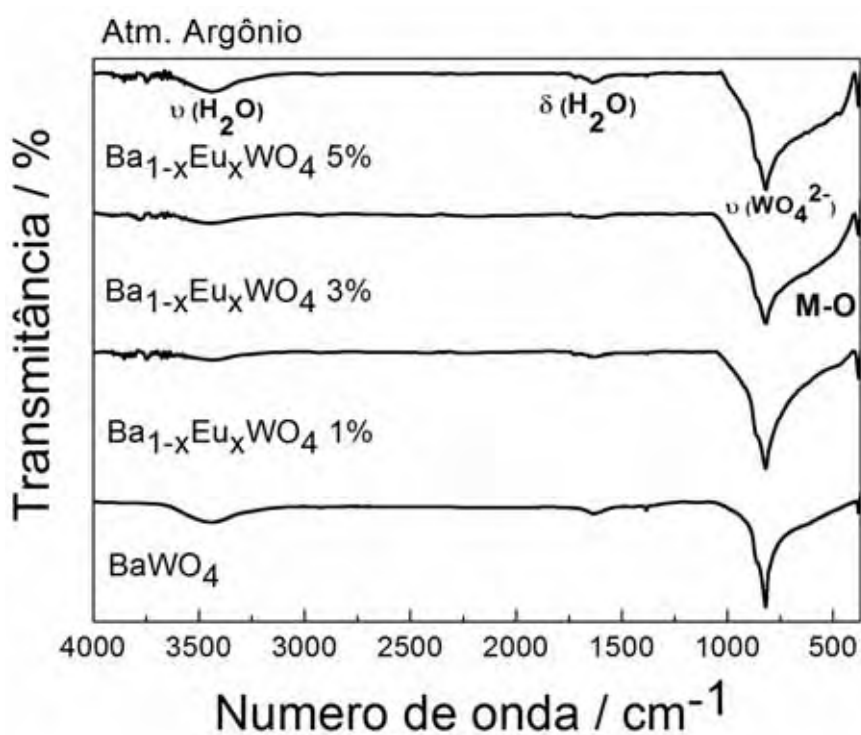


### Apêndice D – Espectros FTIR

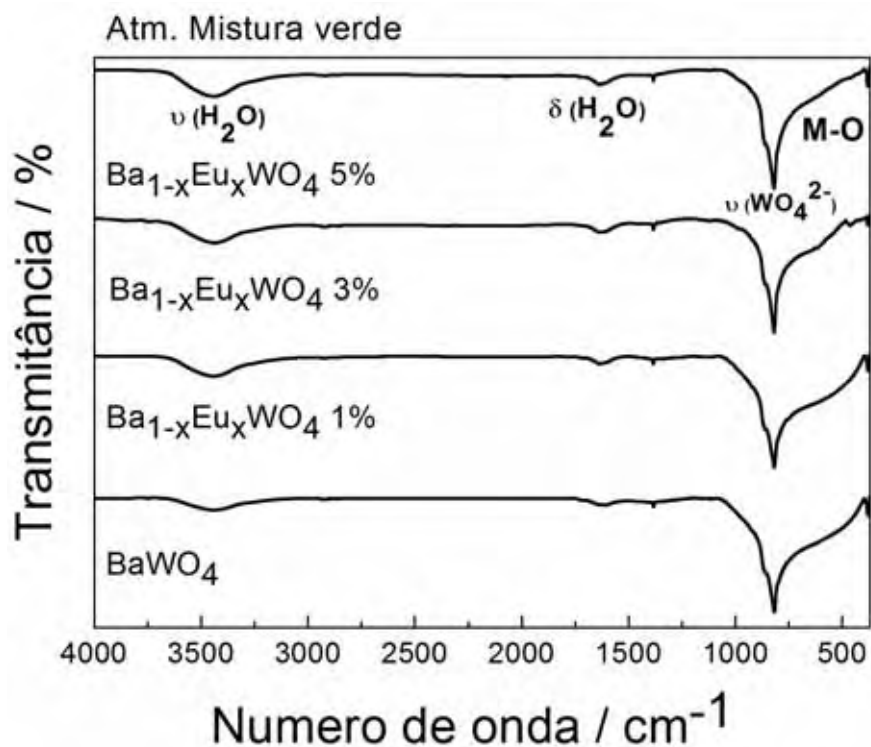
**Figura D1.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



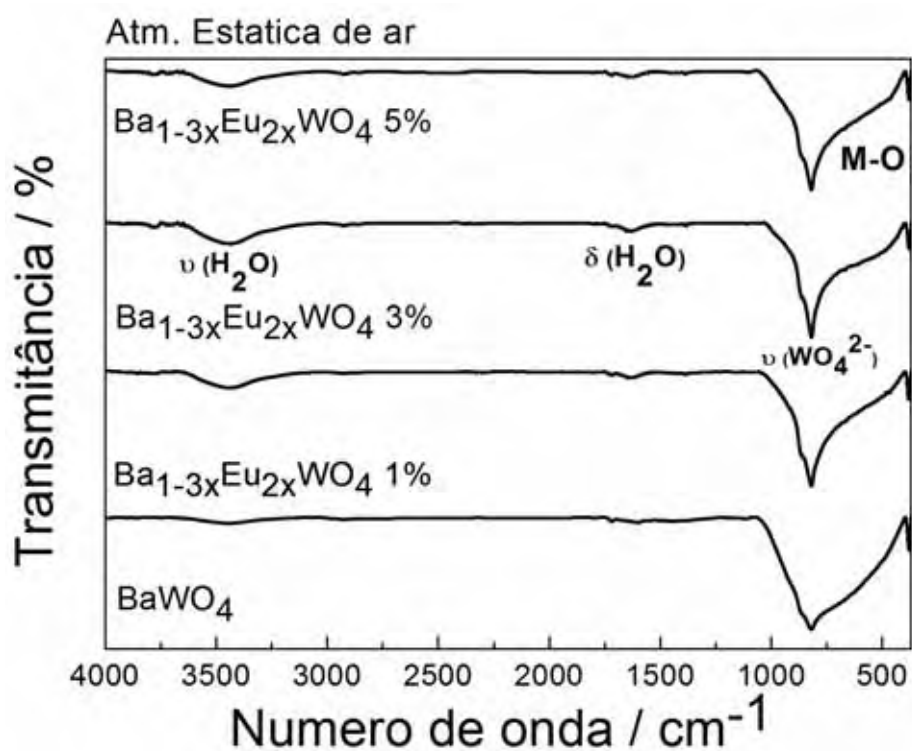
**Figura D2.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



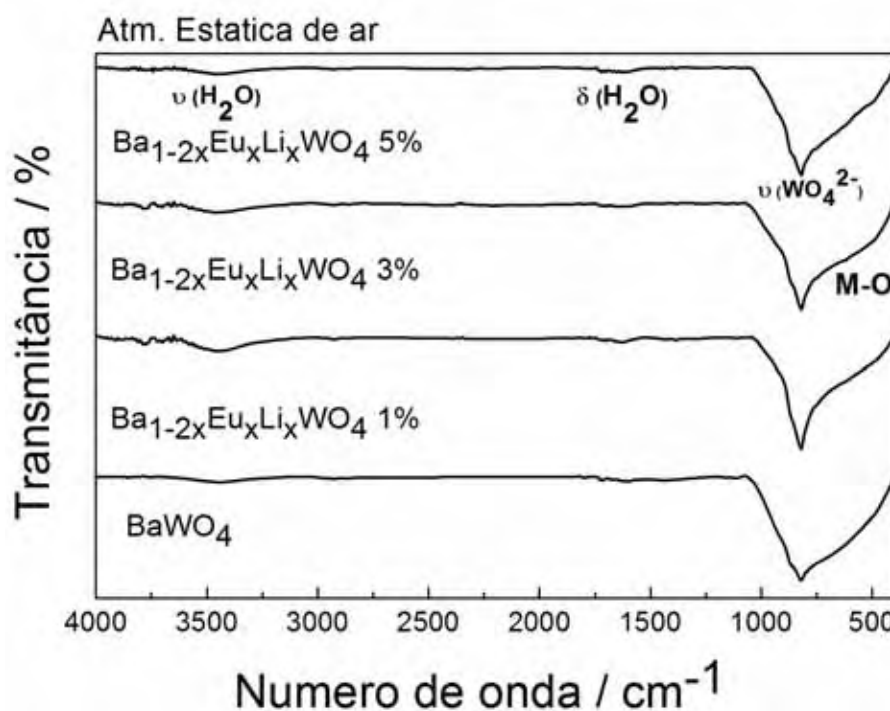
**Figura D3.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



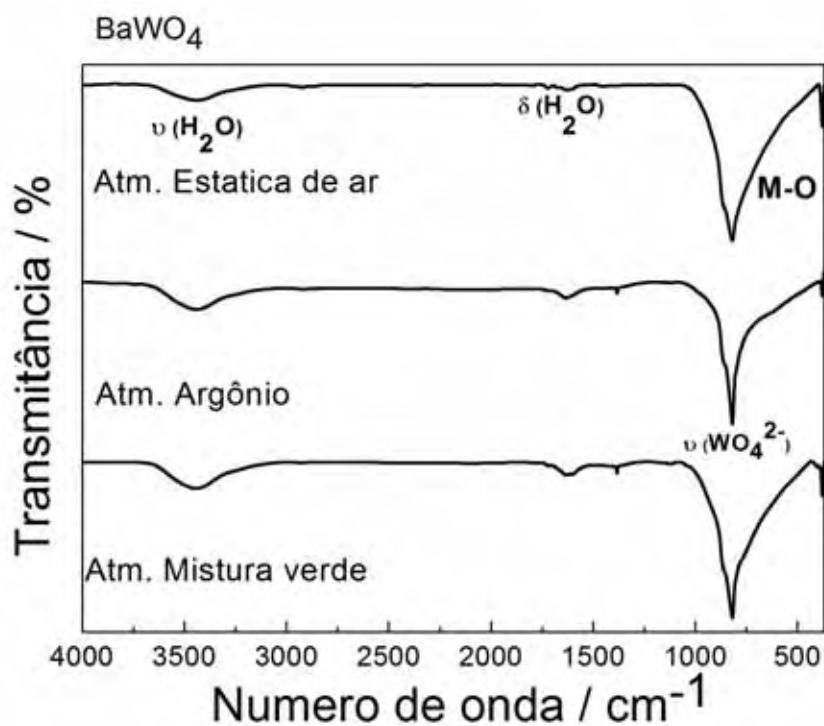
**Figura D4.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



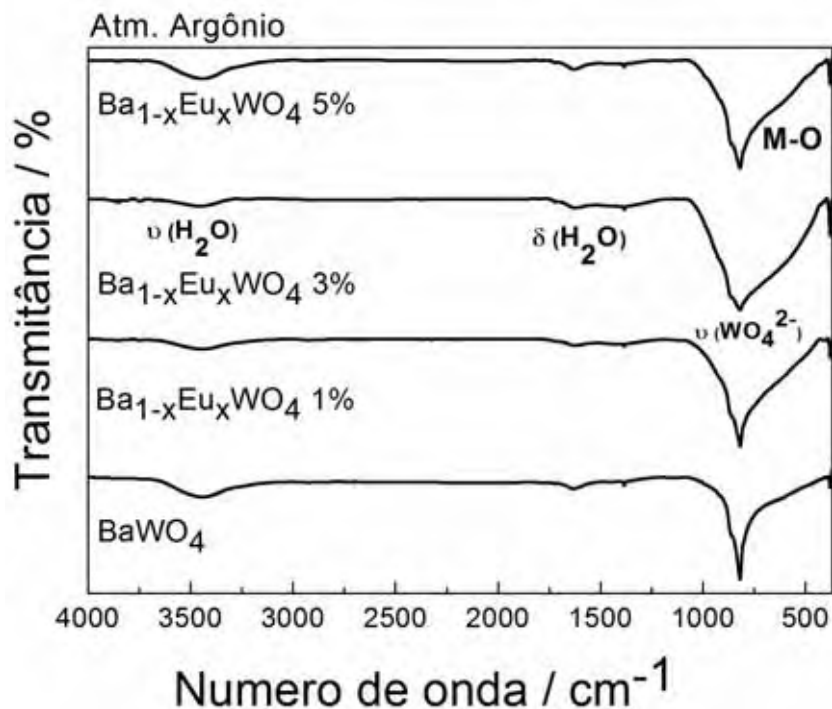
**Figura D5.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



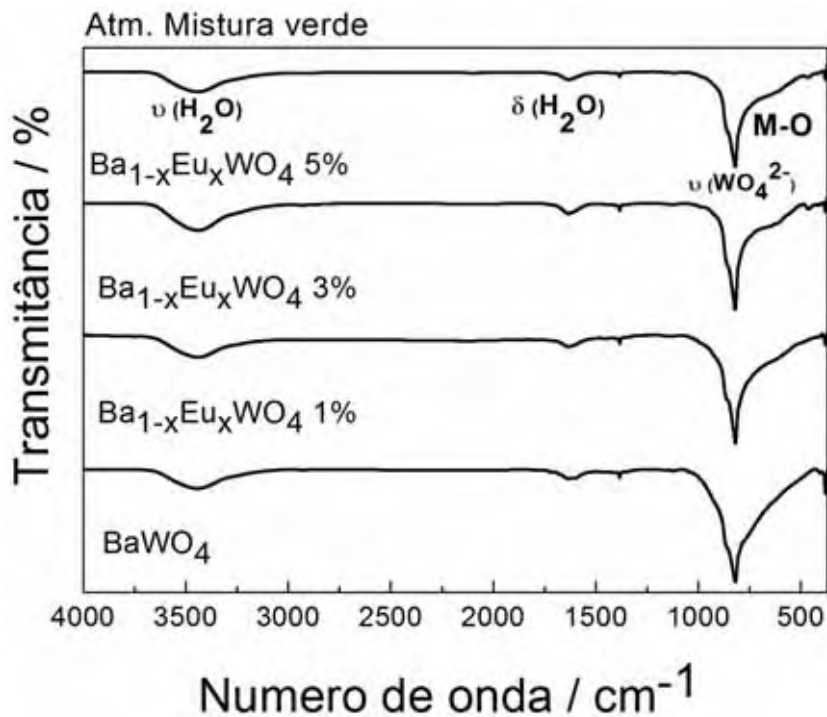
**Figura D6.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde.



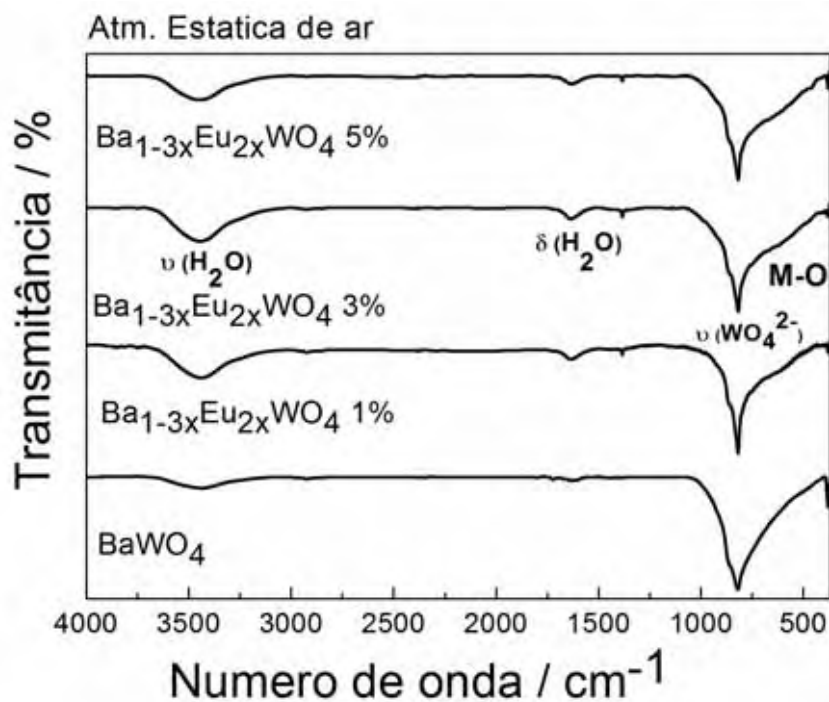
**Figura D7.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



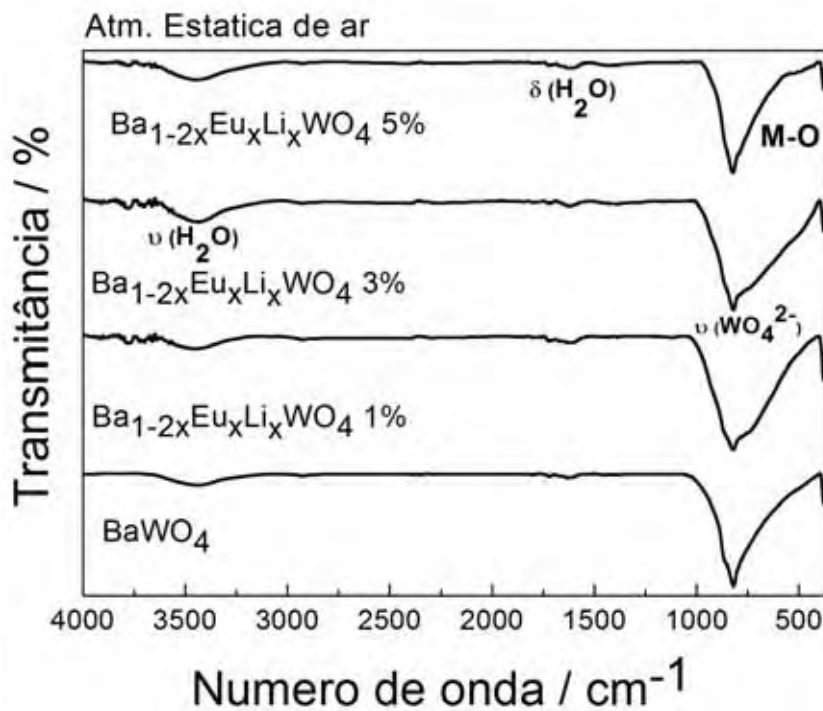
**Figura D8.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



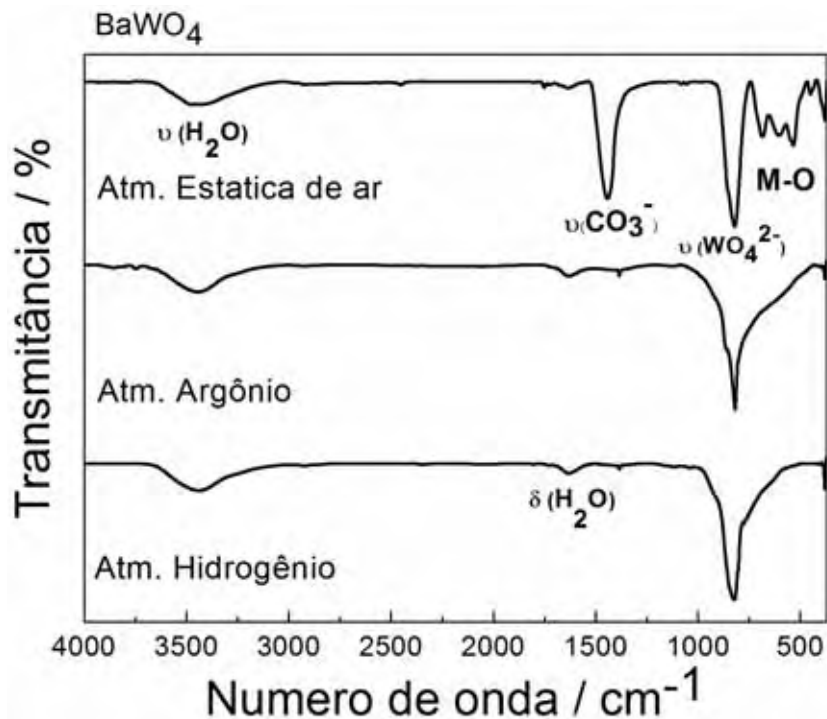
**Figura D9.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



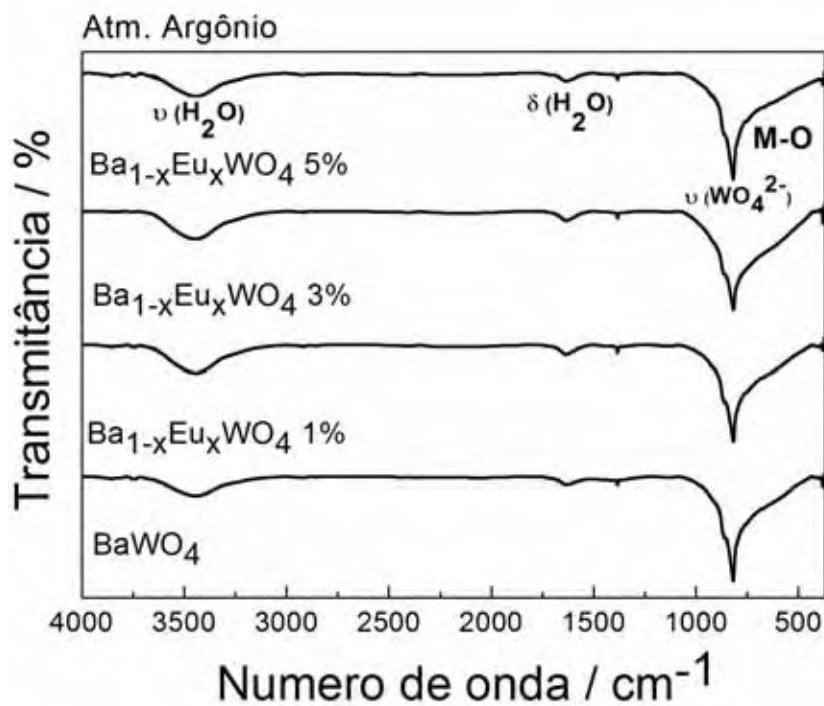
**Figura D10.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$ ) tratadas a  $900^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura D11.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4$  tratadas a  $700^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar, argônio e mistura verde.

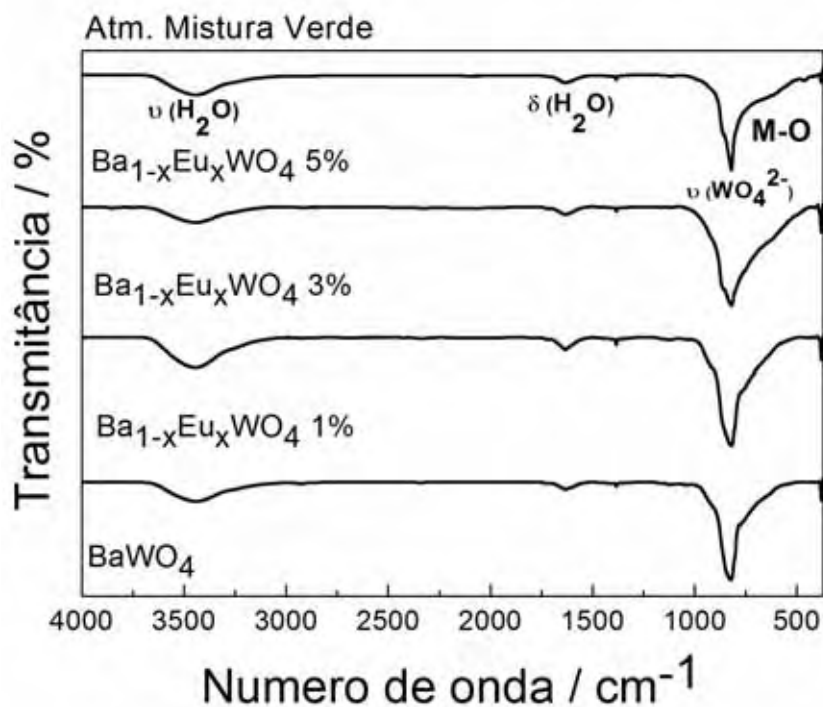


**Figura D12.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $700^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

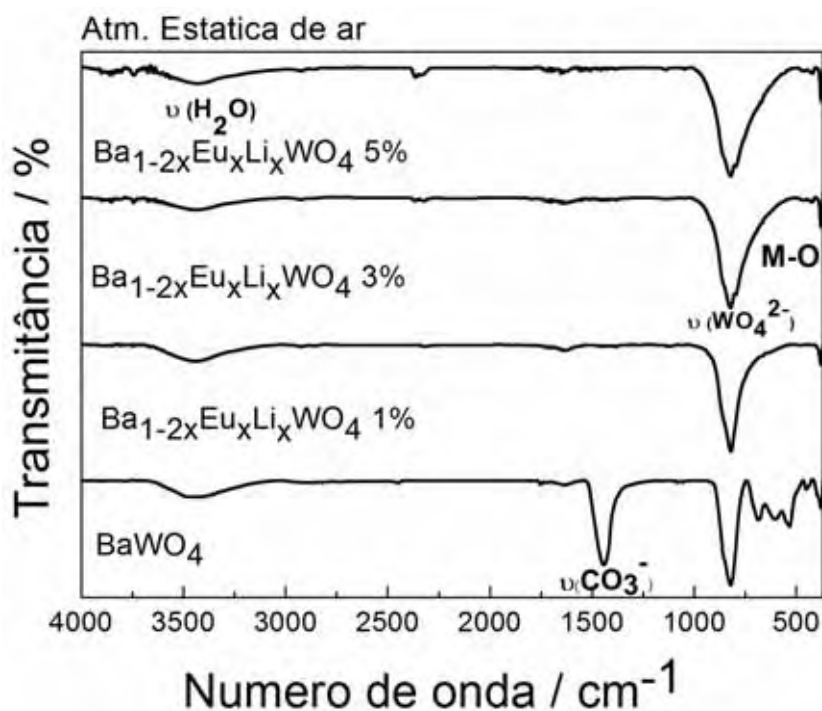




**Figura D13.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas e tratadas a  $700^\circ\text{C}$  em atmosfera mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ).

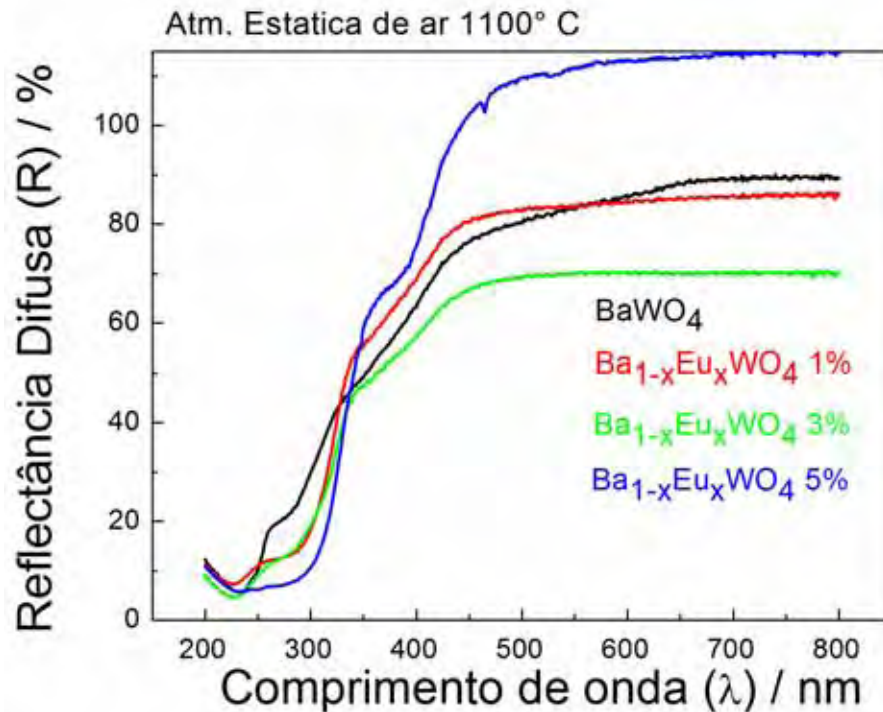


**Figura D14.** Espectros FTIR das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  com compensação de cargas com íons  $\text{Li}^+$  tratadas a  $700^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

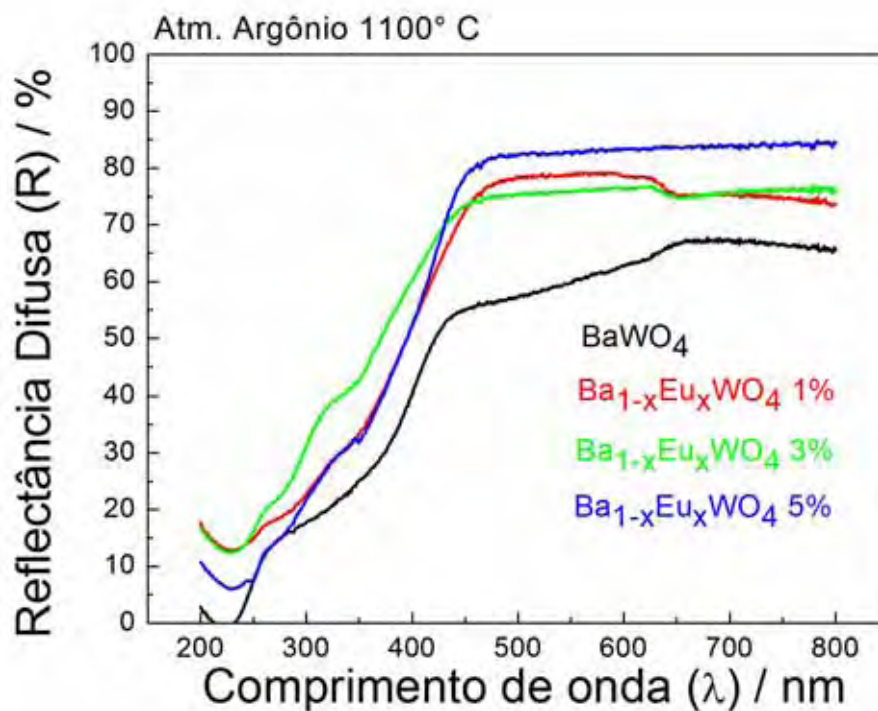


### Apêndice E – Espectros XRS

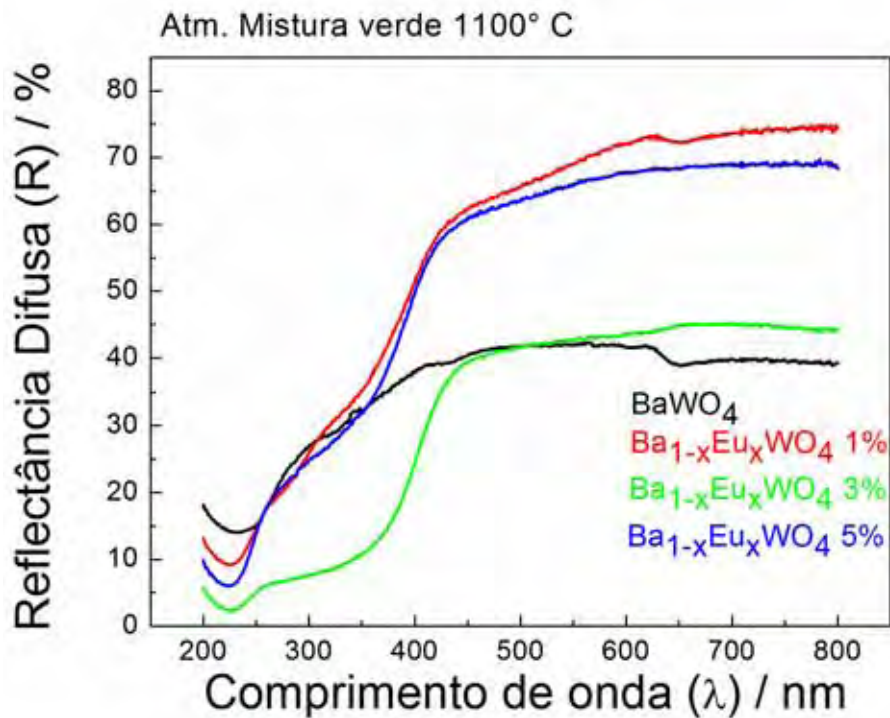
**Figura E1.** Espectros XRS das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) obtidas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar tratadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



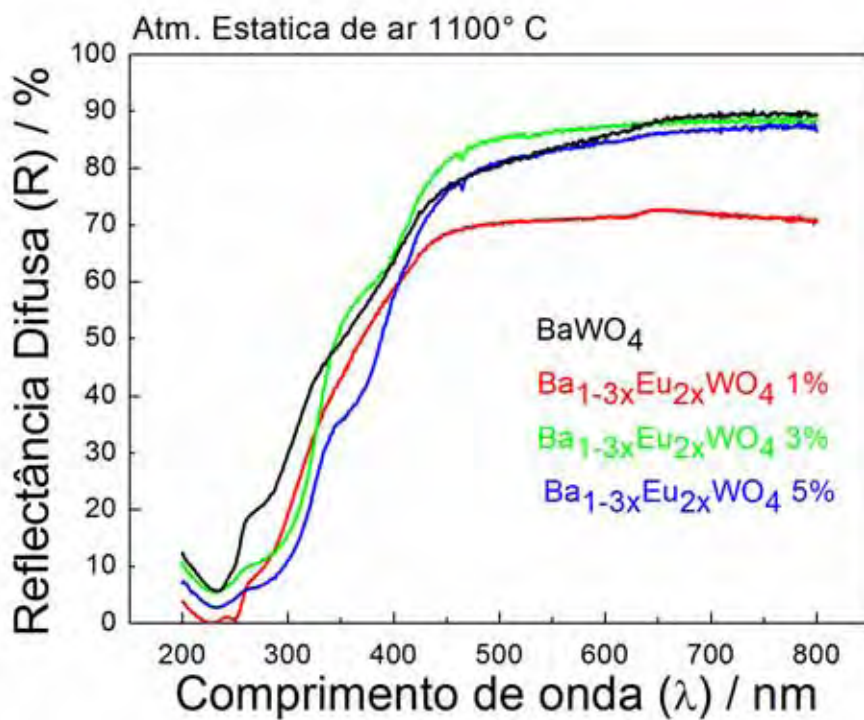
**Figura E2.** Espectros XRS das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



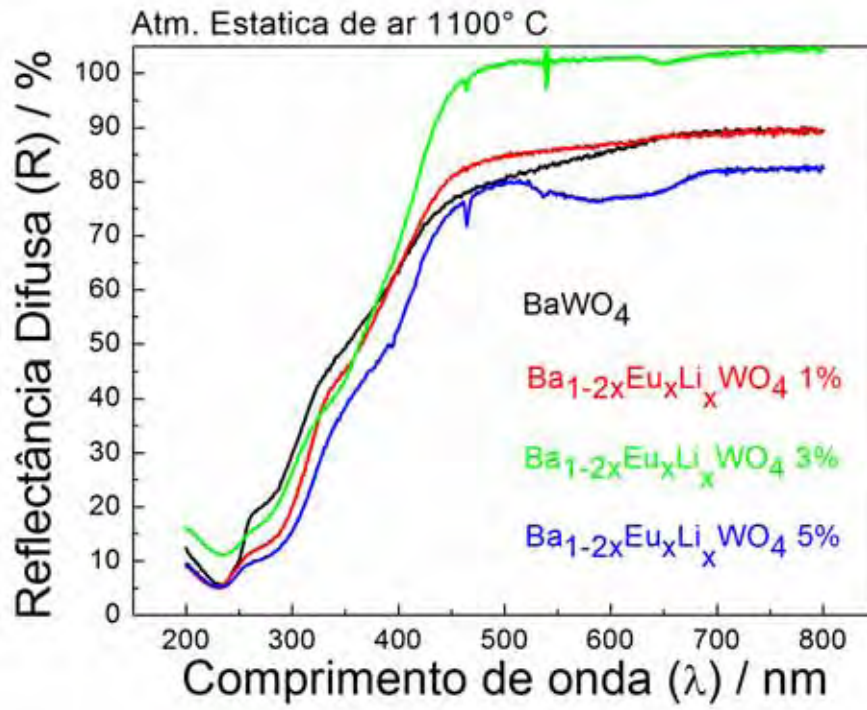
**Figura E3.** Espectros XRS das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera mistura verde dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura E4.** Espectros XRS das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

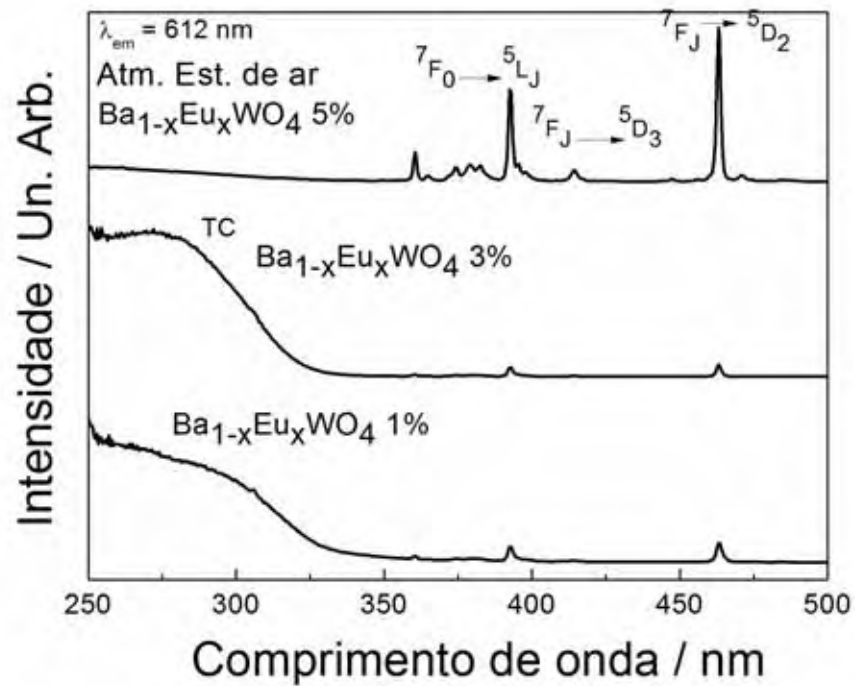


**Figura E5.** Espectros XRS das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas com íons  $\text{Li}^+$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  em atmosfera estática de ar dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

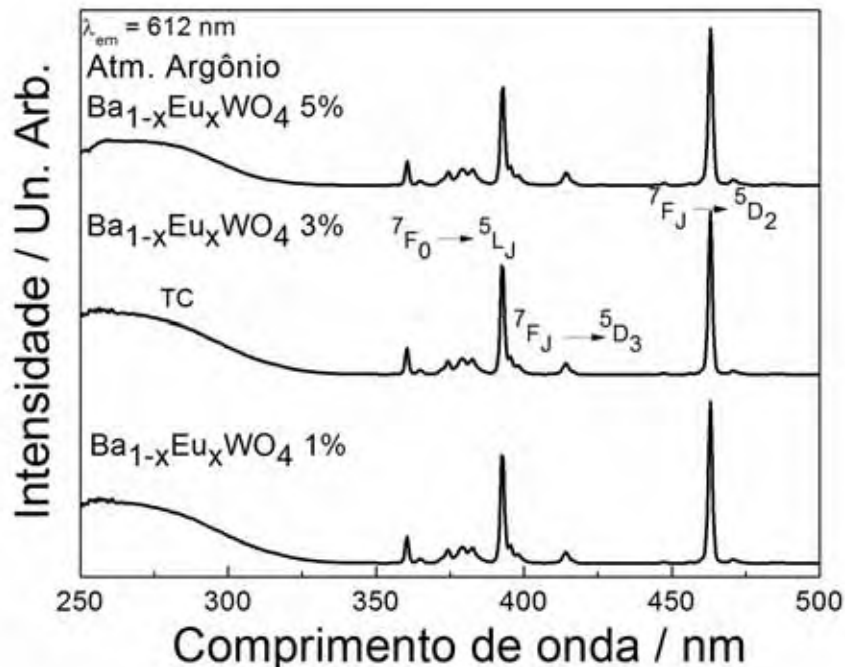


**Apêndice F – Espectros de excitação e emissão com excitação UV (PL)**

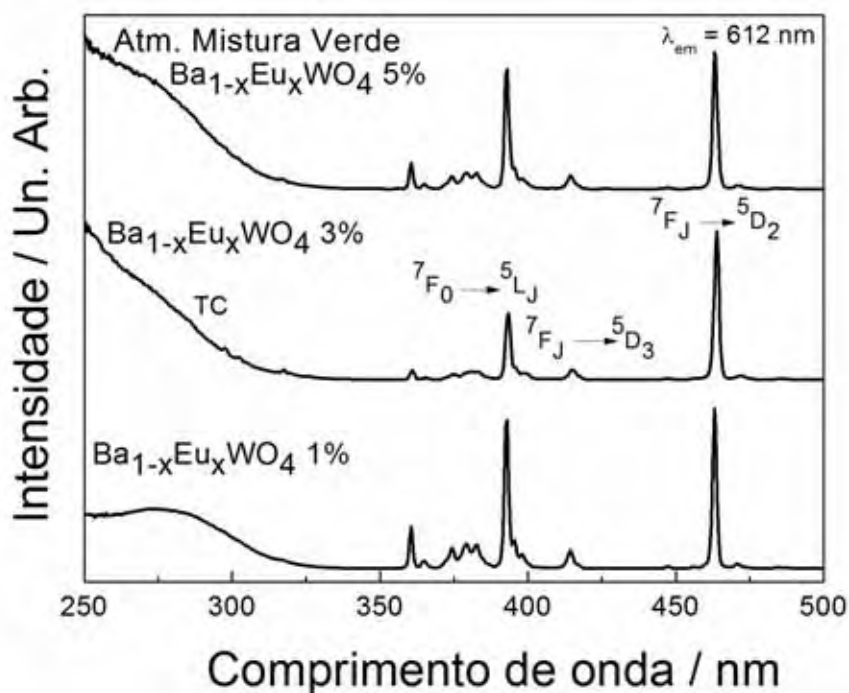
**Figura F1.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



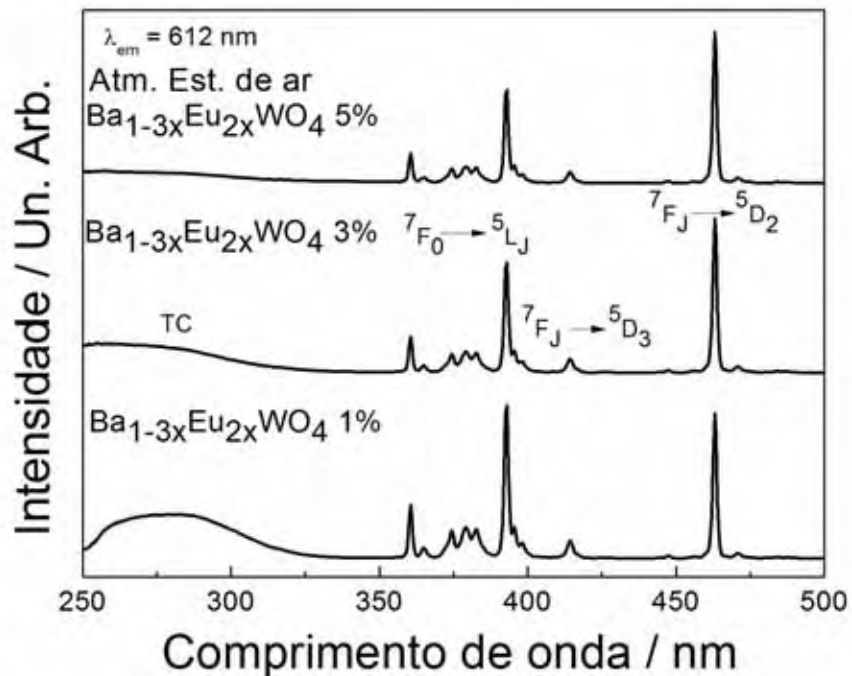
**Figura F2.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera de argônio.



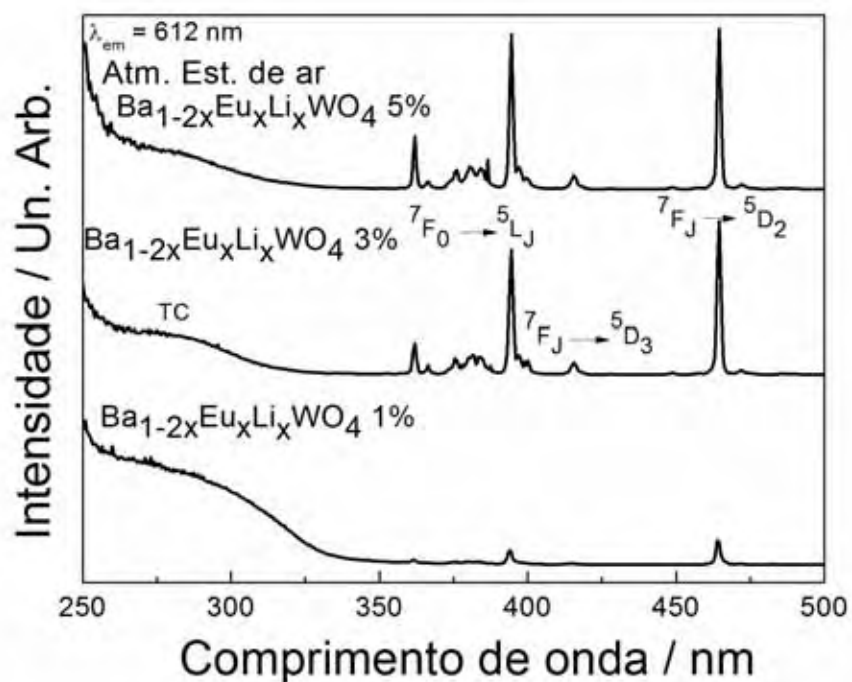
**Figura F3.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera mistura verde.



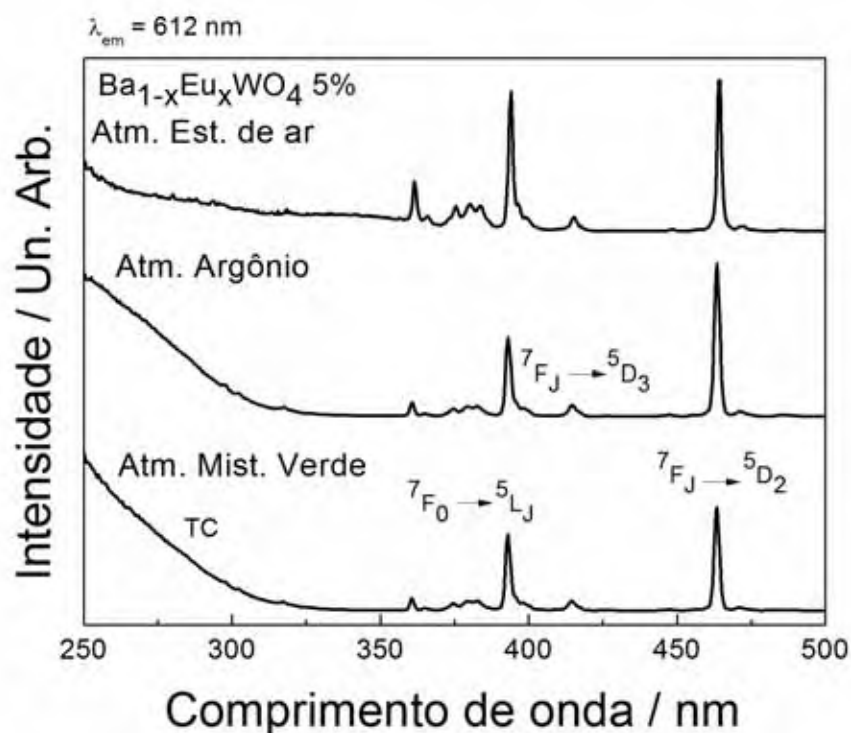
**Figura F4.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  (com compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



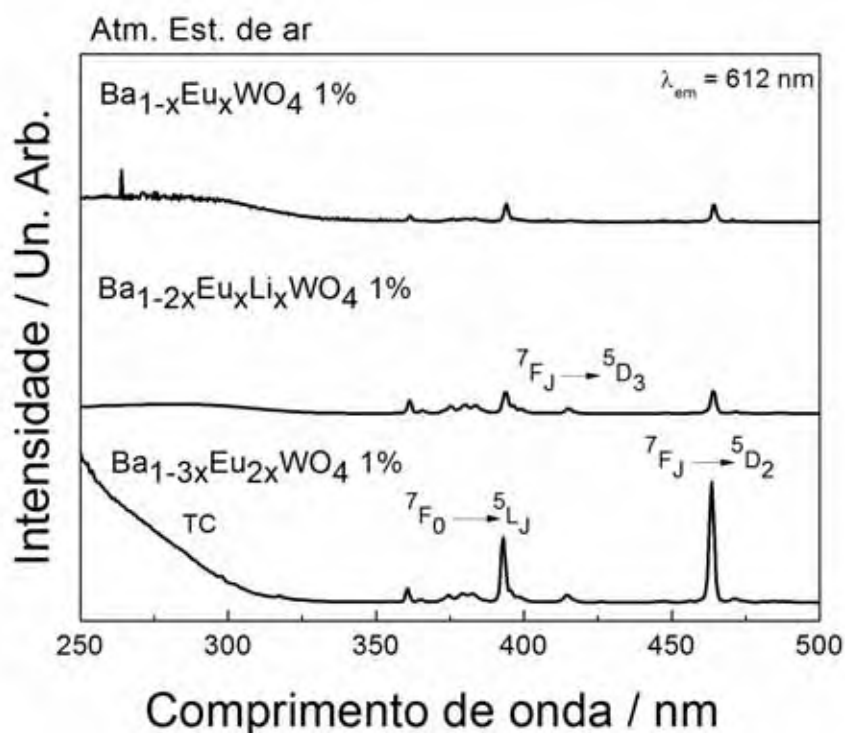
**Figura F5.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  (com compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



**Figura F6.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $900^\circ C$  dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$ .

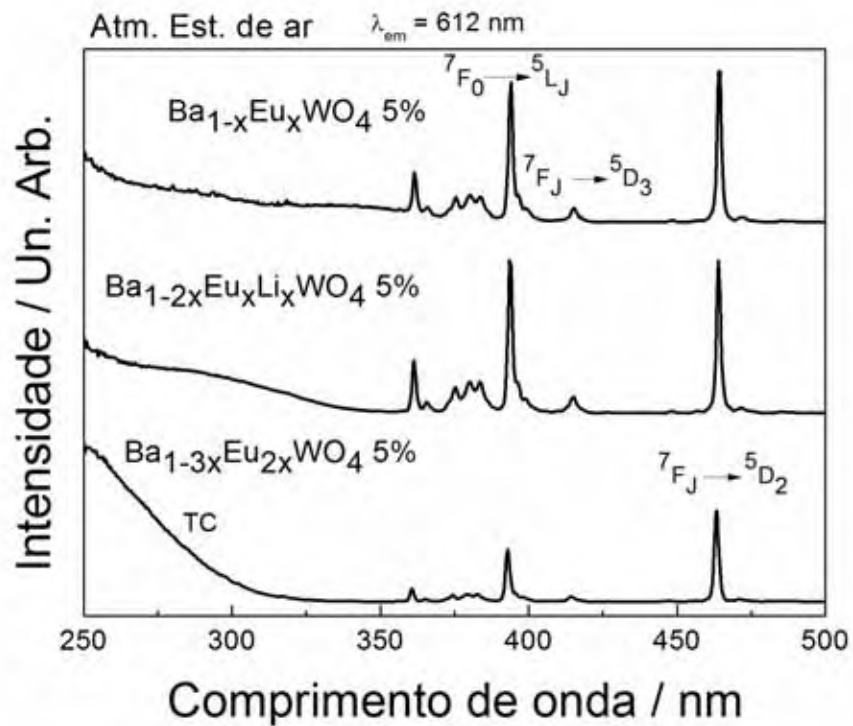


**Figura F7.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $900^\circ C$  dopadas com 1% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.

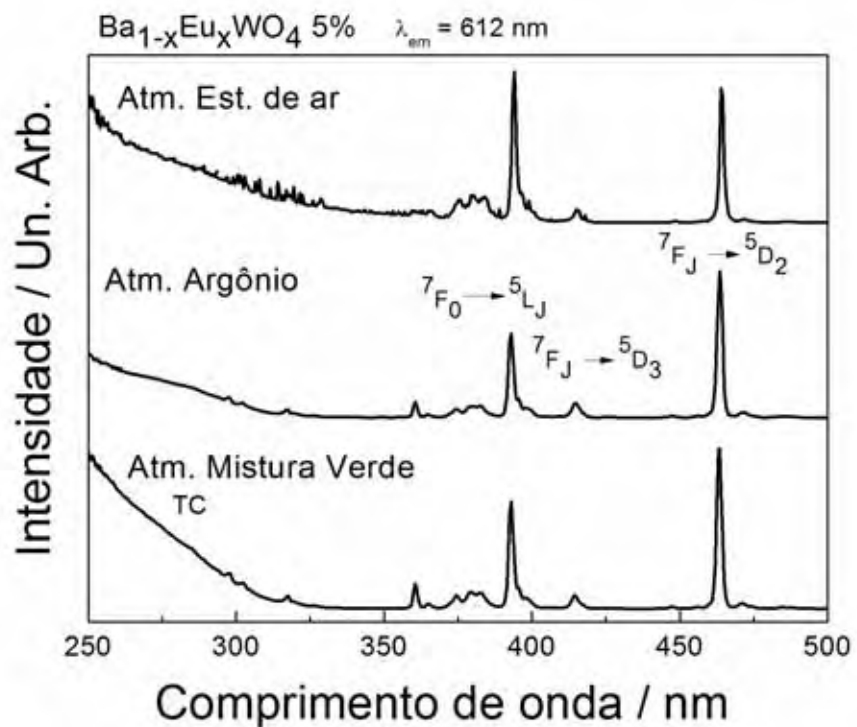




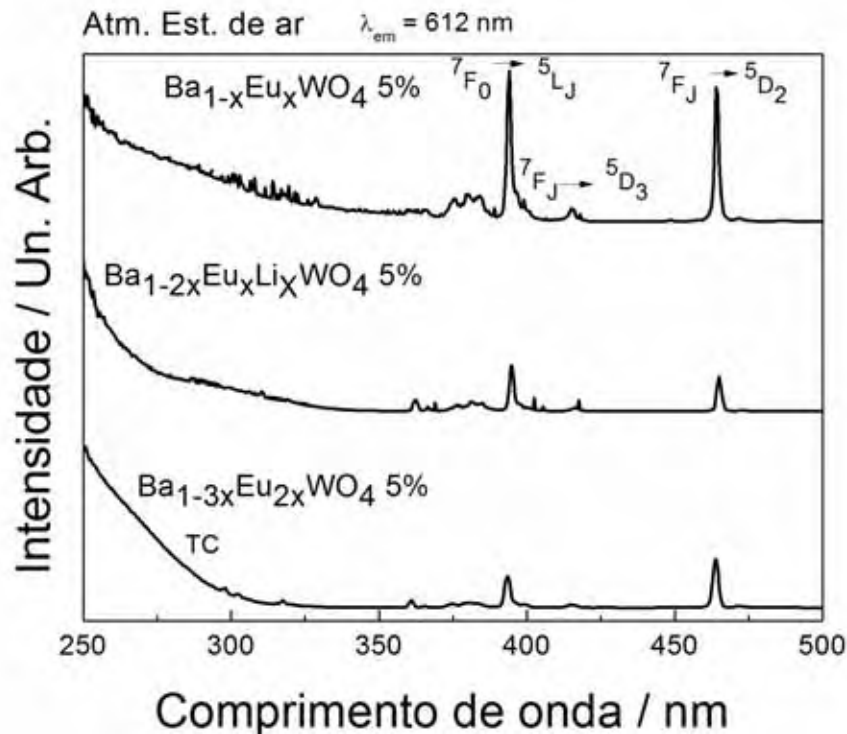
**Figura F8.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $900^\circ C$  dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



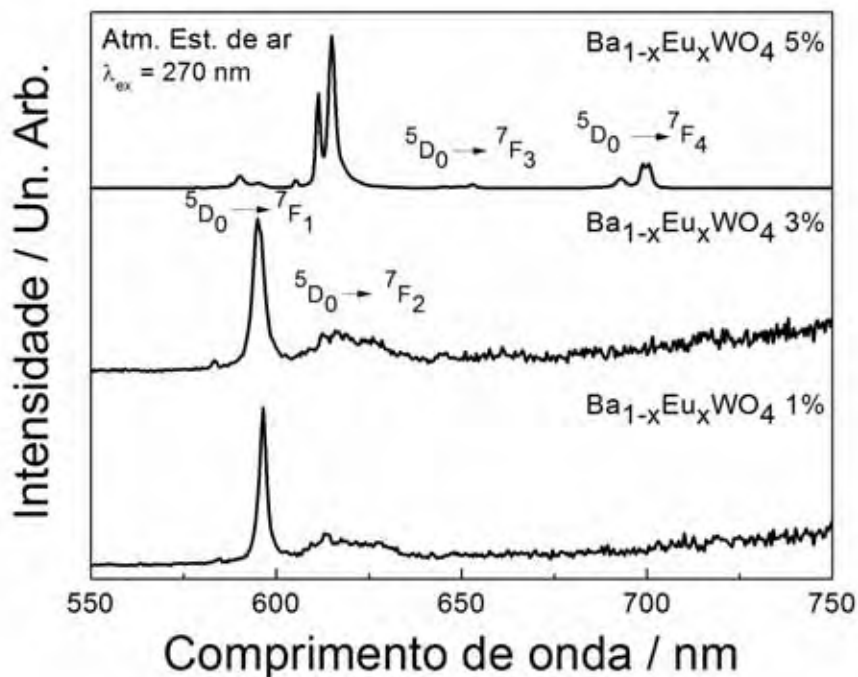
**Figura F9.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  tratadas a  $700^\circ C$  dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



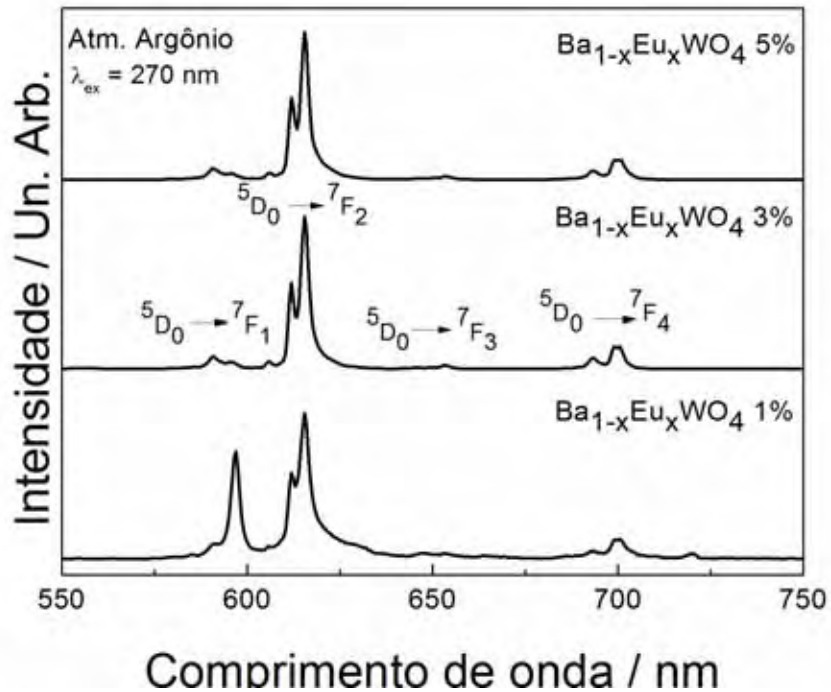
**Figura F10.** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 612$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$ ,  $Ba_{1-3x}Eu_{2x}WO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xLi_xWO_4$  tratadas a  $700^\circ C$  dopadas com 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



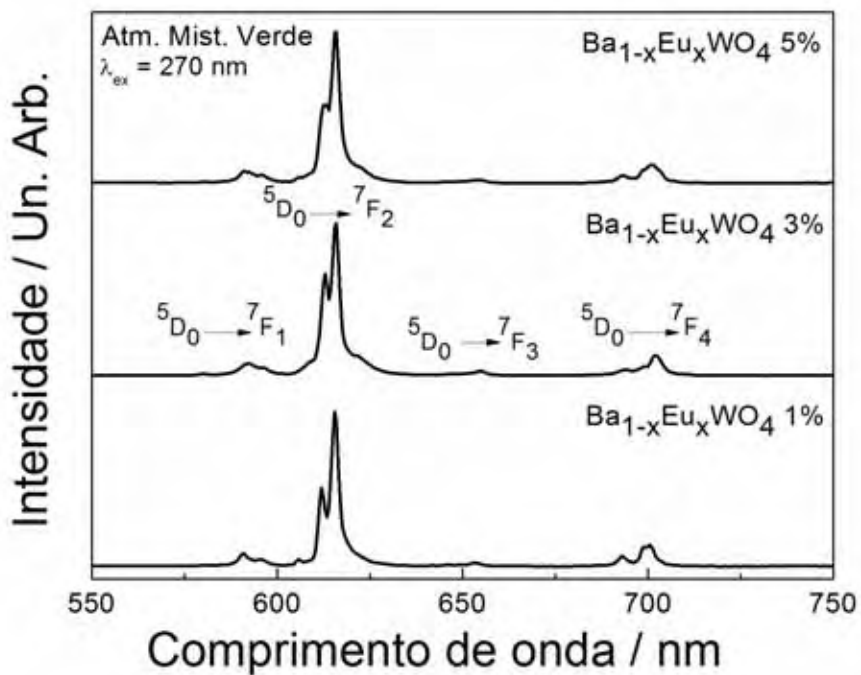
**Figura F11.** Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 270$  nm) à temperatura ambiente das amostras de  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  tratadas a  $1100^\circ C$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $Eu^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



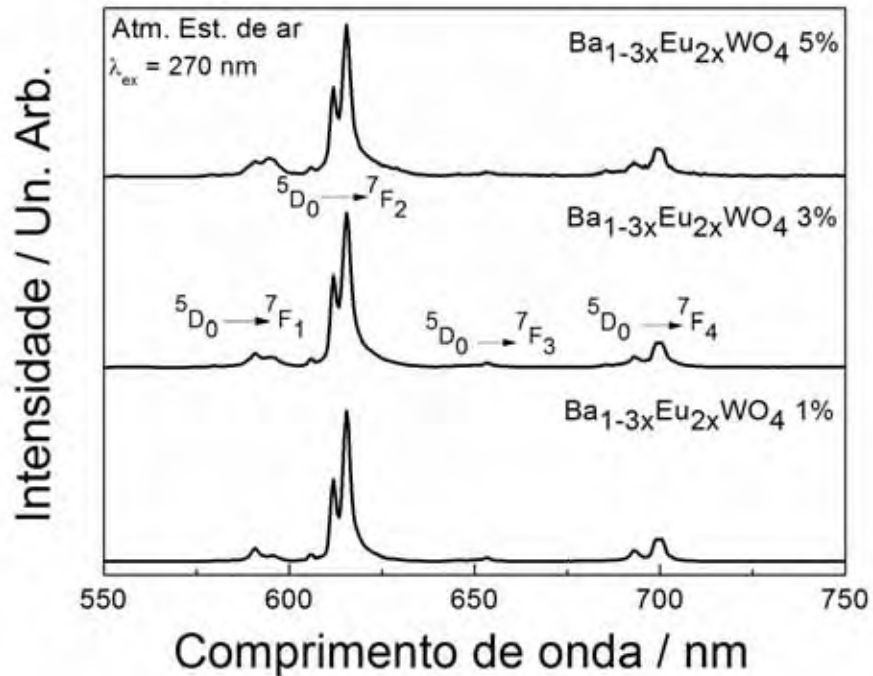
**Figura F12.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera de argônio.



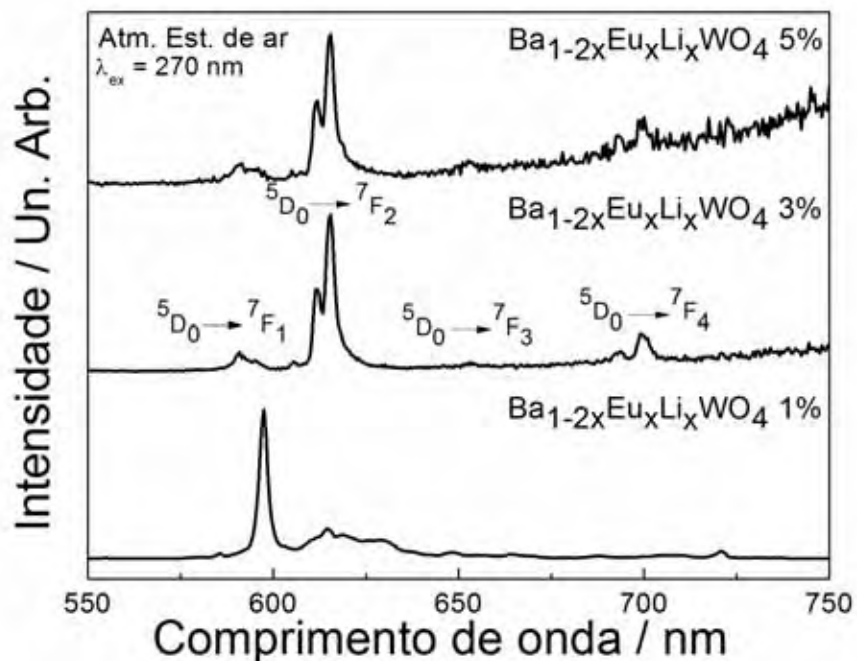
**Figura F13.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera mistura verde.



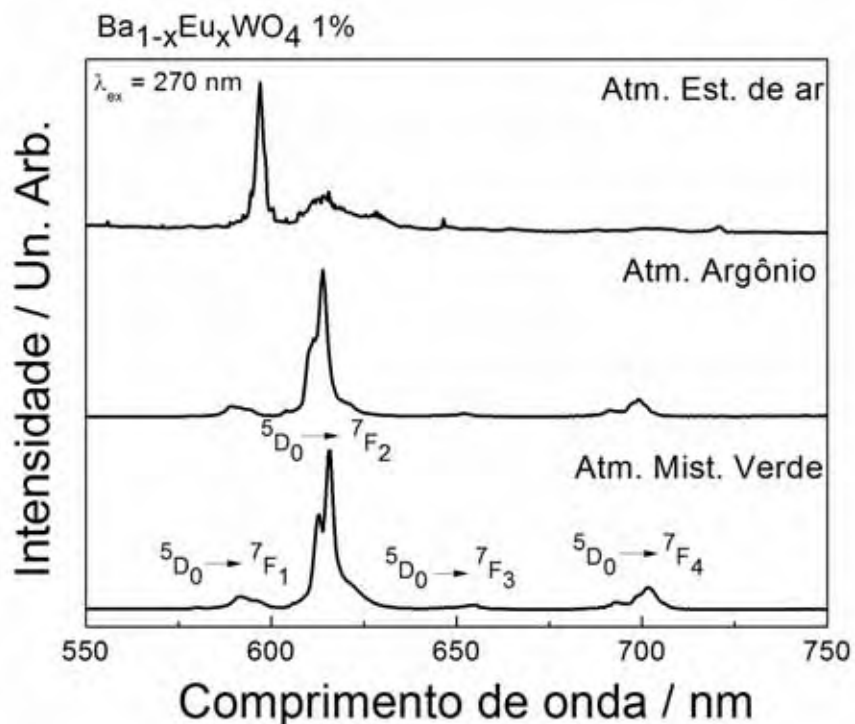
**Figura F14.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



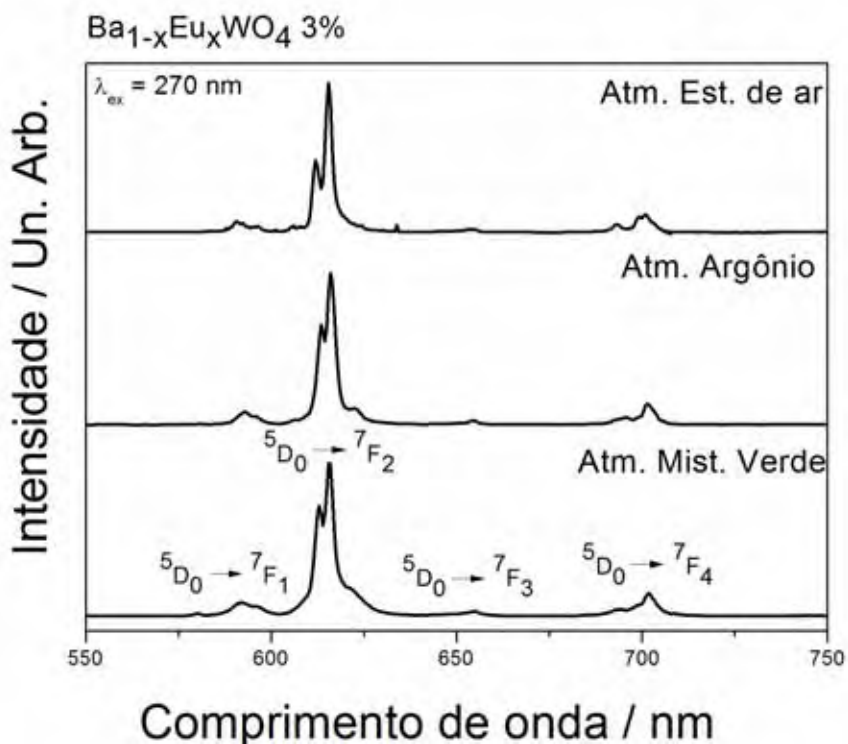
**Figura F15.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



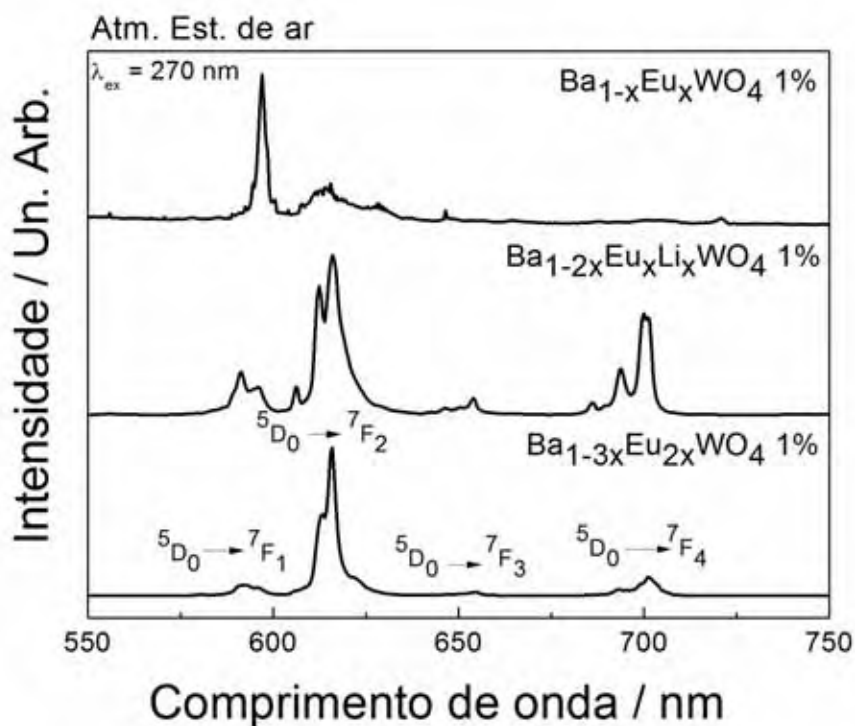
**Figura F16.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



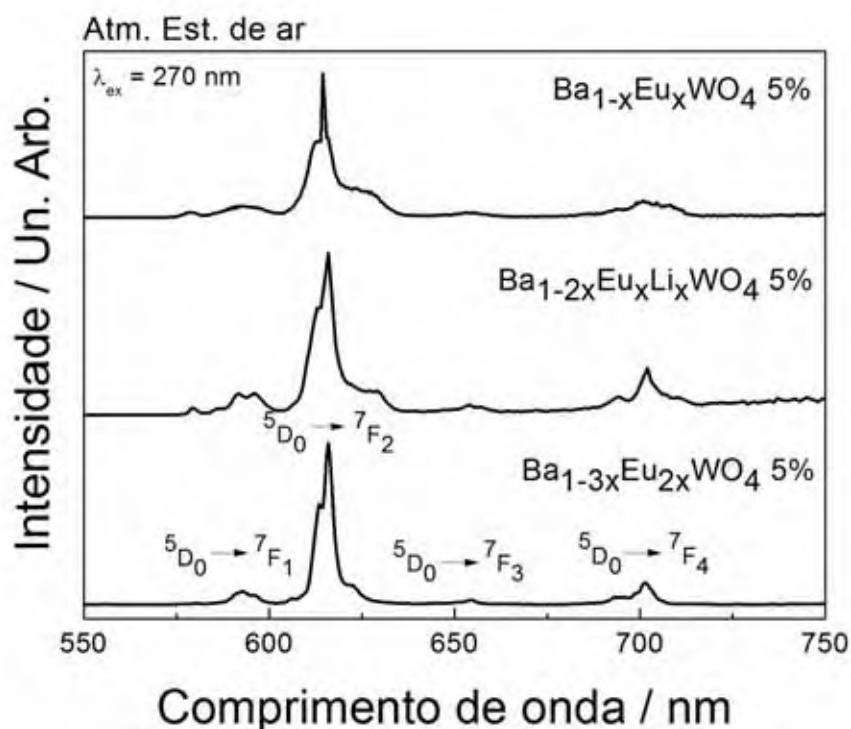
**Figura F17.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  dopadas com 3% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



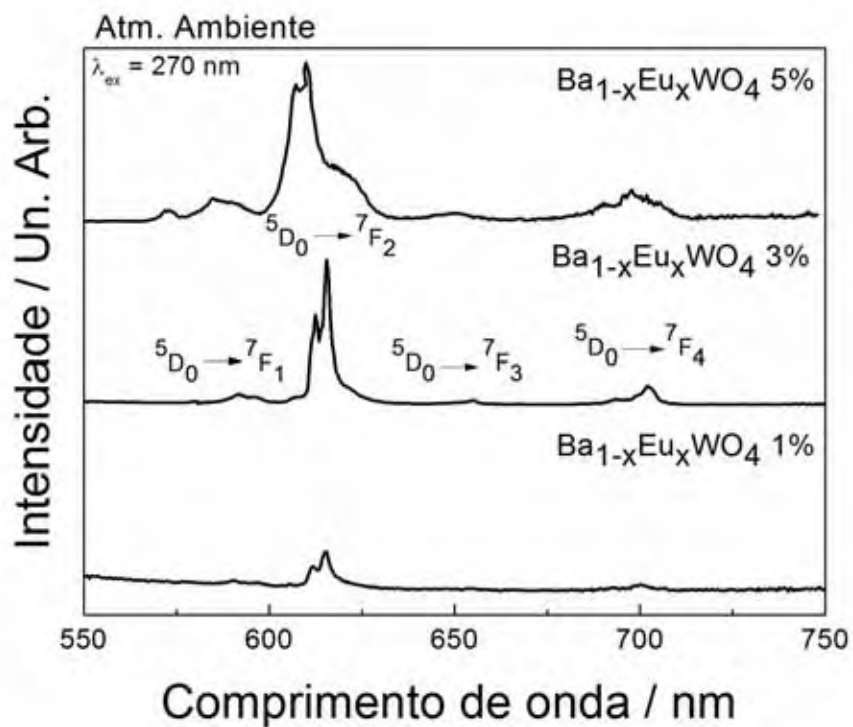
**Figura F18.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  dopadas com 1% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



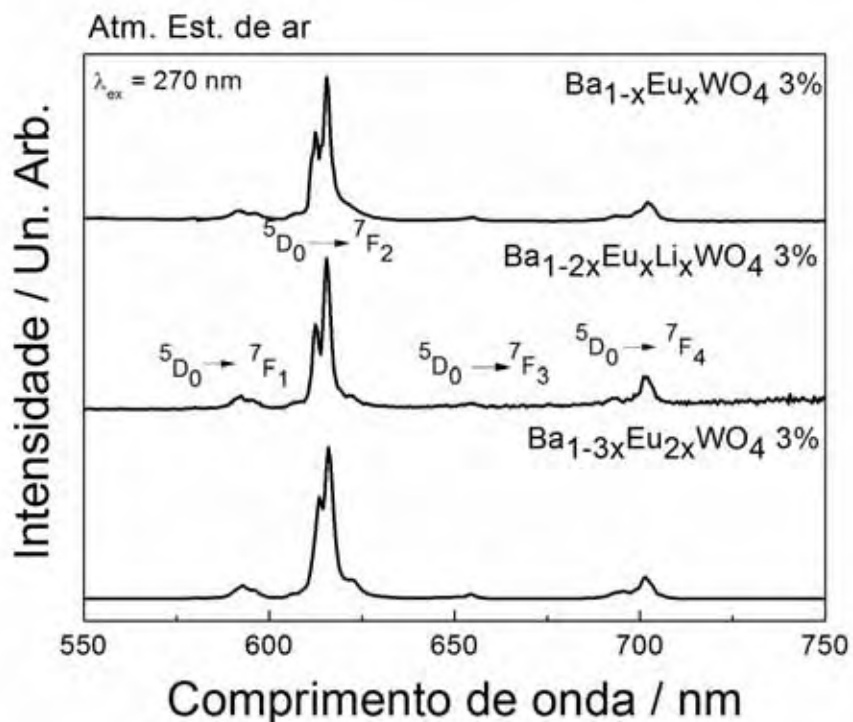
**Figura F19.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  dopadas com 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



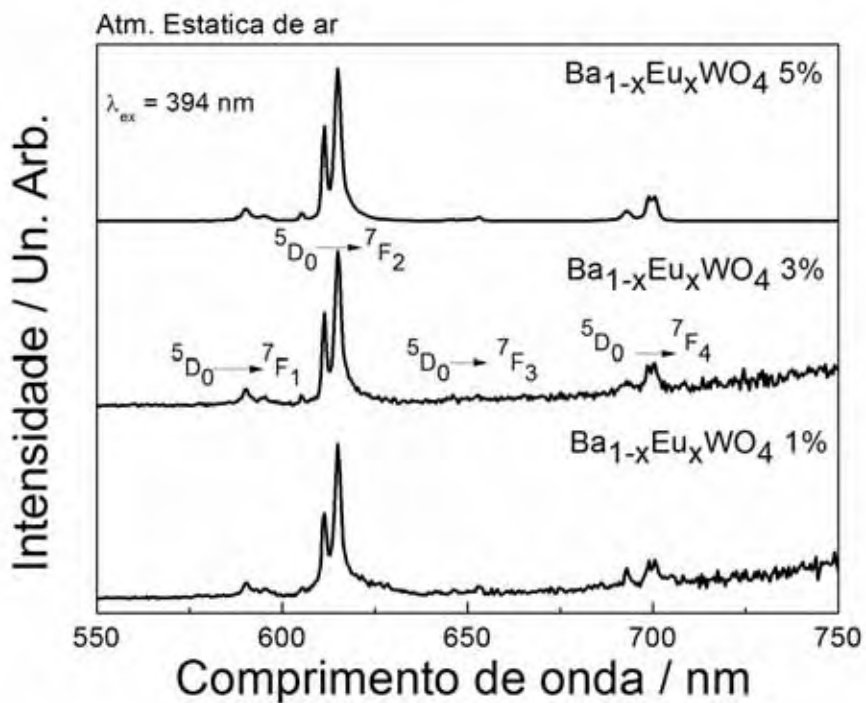
**Figura F20.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $700^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



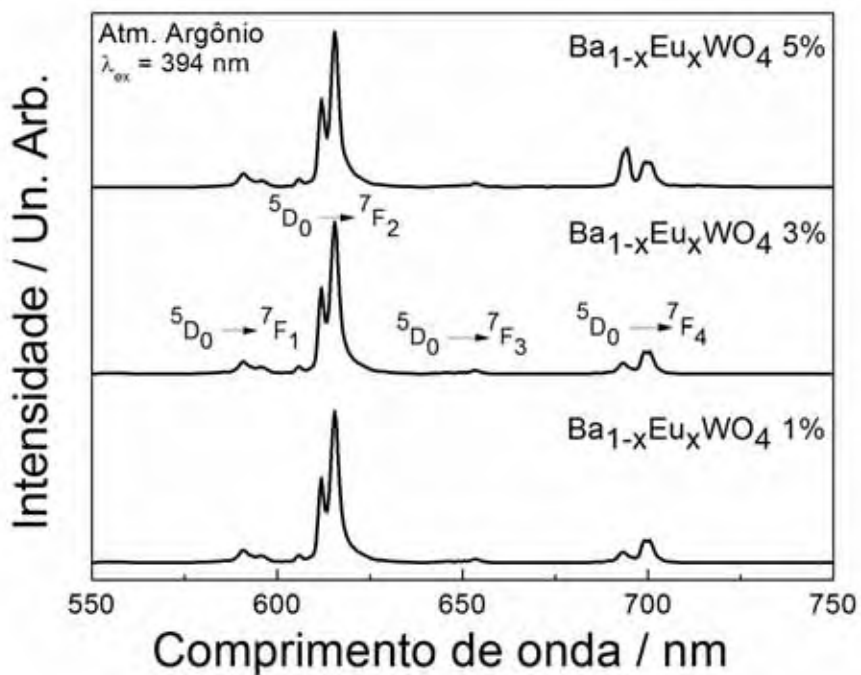
**Figura F21.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $700^\circ\text{C}$  dopadas com 3% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



**Figura F22.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.

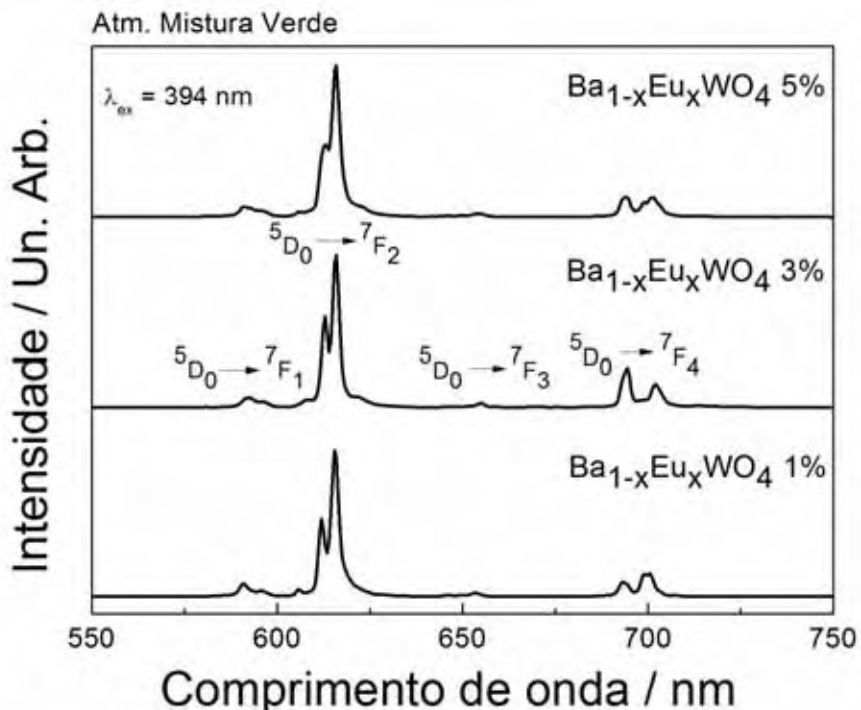


**Figura F23.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera de argônio.

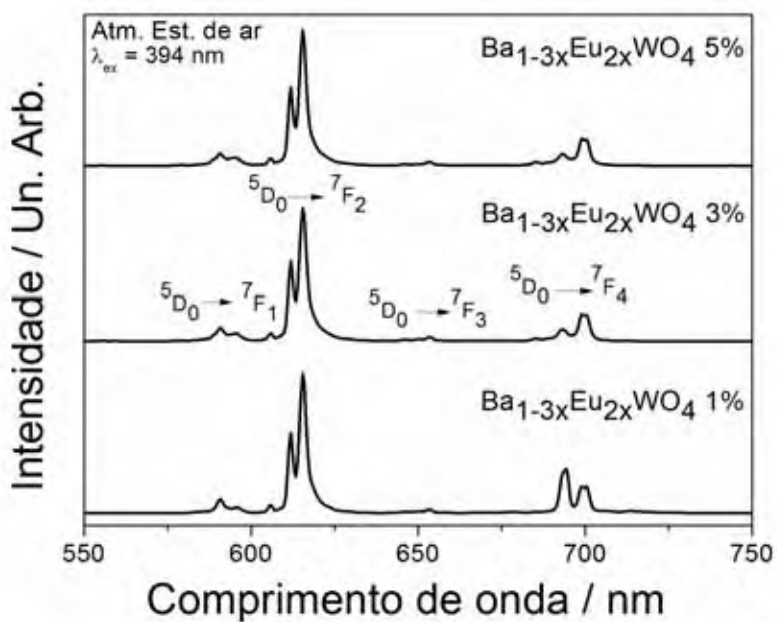




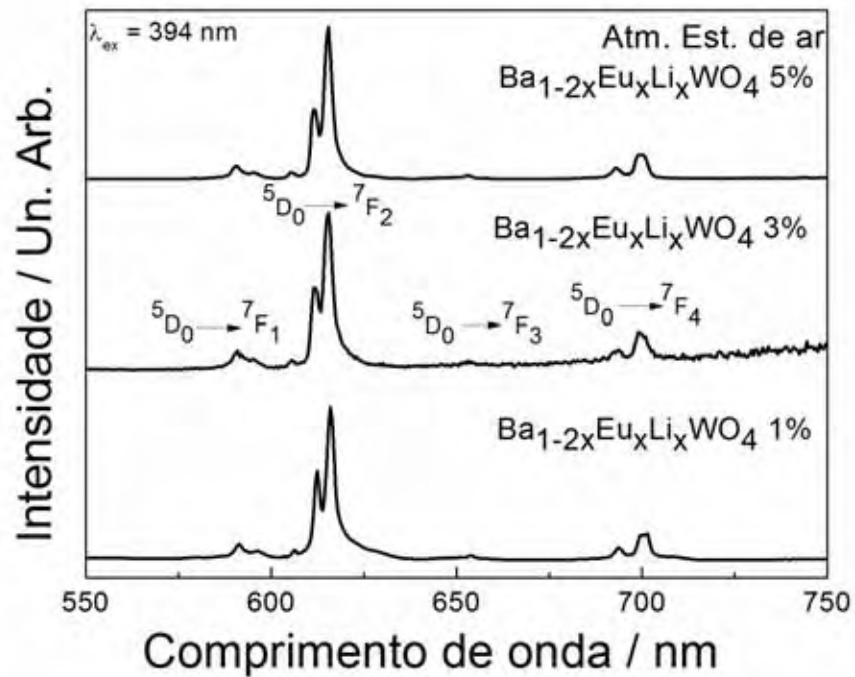
**Figura F24.** Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera mistura verde.



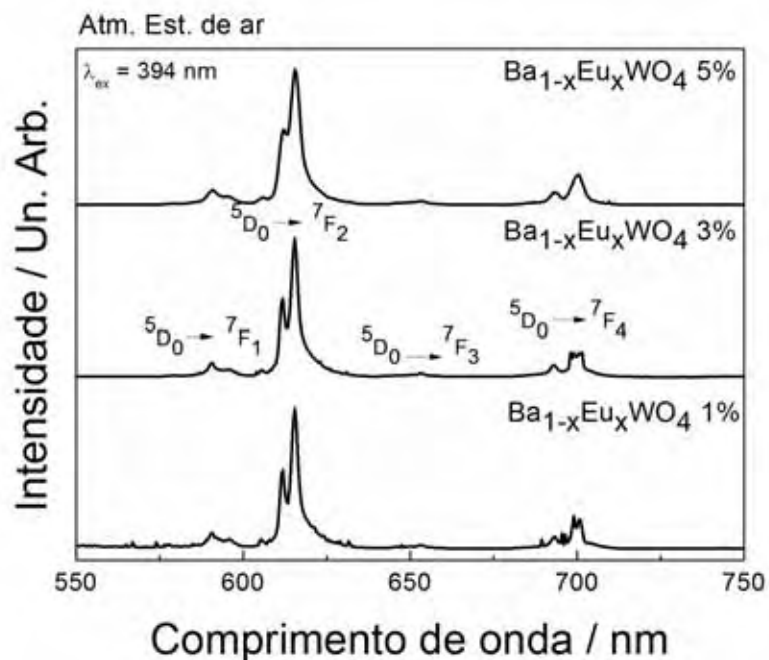
**Figura F25.** Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



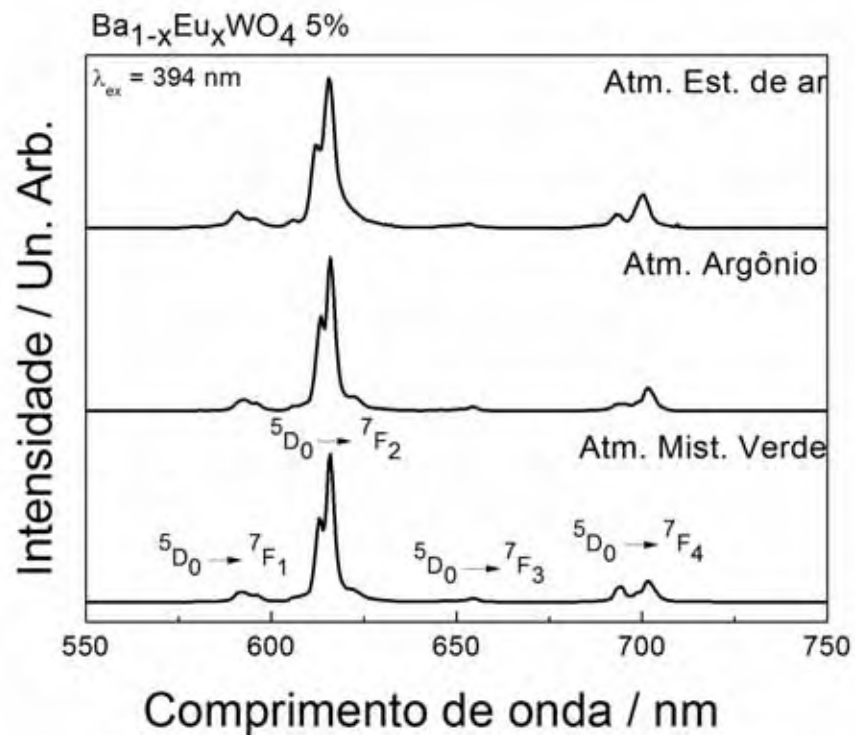
**Figura F26.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



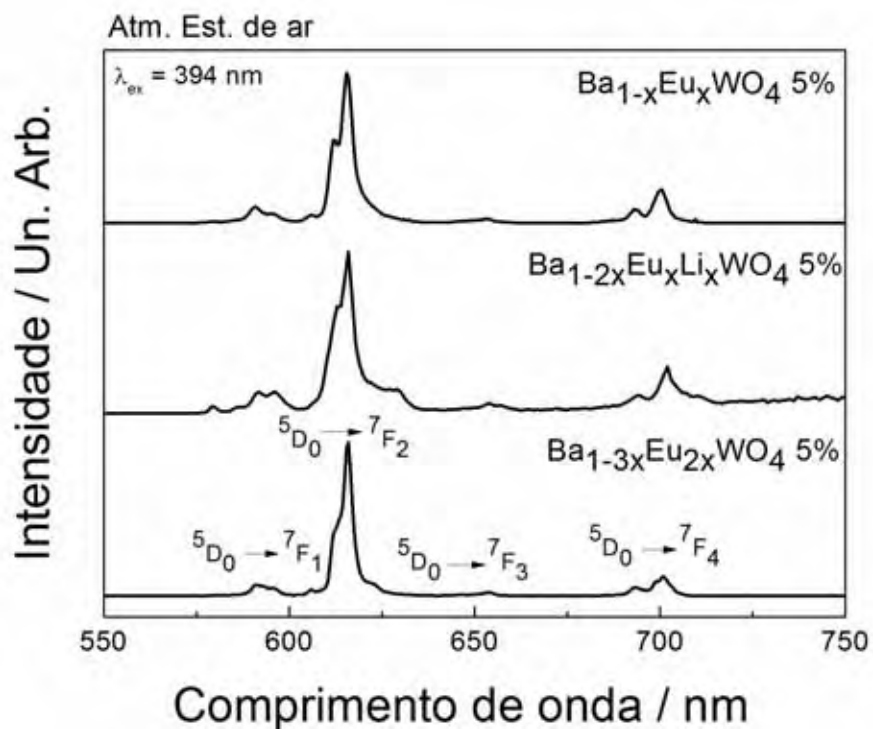
**Figura F27.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



**Figura F28.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $900^\circ\text{C}$  dopadas com 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

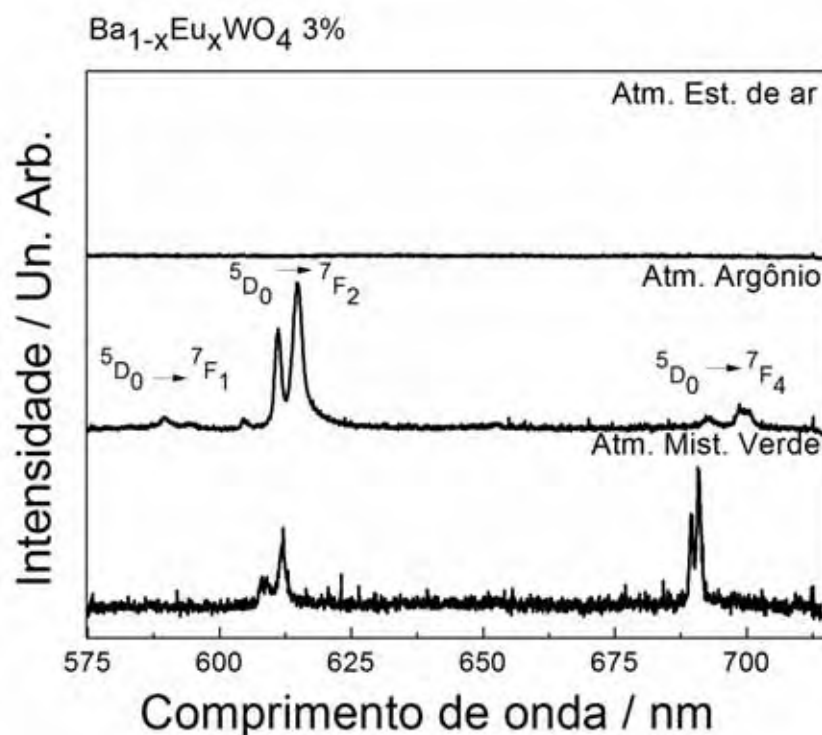


**Figura F29.** Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) à temperatura ambiente das amostras de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$ ,  $\text{Ba}_{1-3x}\text{Eu}_{2x}\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Li}_x\text{WO}_4$  tratadas a  $700^\circ\text{C}$  dopadas com 5 % em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em atmosfera estática de ar.



### Apêndice G – Espectros de luminescência com excitação por raios X

**Figura G1.** Espectros XEOL das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (sem compensação de cargas) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 3 em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura G2.** Espectros XEOL das amostras de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (com compensação de cargas apenas com íons  $\text{Eu}^{3+}$ ) tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  dopadas com 1, 3 e 5% em mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

