

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

SAMARA SCHMIDT

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM α -Bi₂O₃ APÓS
TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO

ARARAQUARA

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

SAMARA SCHMIDT

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM α -Bi₂O₃ APÓS
TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutora
em Química.

Orientador: Prof^o. Dr. José Arana Varela

Co-orientadores: Prof^o. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Prof^o. Dr. Diogo Pascoalini Volanti

Araraquara

2016

FICHA CATALOGRAFICA

S349e	<p>Schmidt, Samara</p> <p>Estudo da modificação na fotoluminescência em α-Bi_2O_3 após <u>tratamento térmico</u> assistido por pressão / Samara Schmidt. – Araraquara: [s.n.], 2016 78 f.: il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química</p> <p>Orientador: José <u>Arana</u> Varela Coorientador: Sergio <u>Mazurek</u> <u>Tebcherani</u> Coorientador: Diogo <u>Pascoalini</u> <u>Volanti</u></p> <p>1. Síntese inorgânica. 2. Fotoluminescência. 3. Aquecimento por micro-ondas. 4. Pressão. 5. Estrutura química. I. Título</p>
-------	---

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

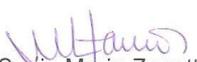
SAMARA SCHMIDT

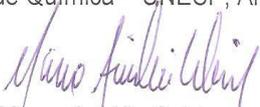
Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 04 de março de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Arana Varela (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Dr^a. Sonia Maria Zanetti
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Maximo Siu Li
Instituto de Física – USP, São Carlos


Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru

Dados curriculares

Dados Pessoais

Nome: Samara Schmidt

Nascimento: 14/02/1986 – Ponta Grossa/PR – Brasil

Formação Acadêmica/Titulação

2012 - 2016 Doutorado em Química.

Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista, IQ-UNESP, São Paulo, Brasil

Título: Estudo da modificação da fotoluminescência em α - Bi_2O_3 após tratamento térmico assistido por pressão

Orientador: José Arana Varela

Coorientador: Sergio Mazurek Tebcherani

Diogo Pascoalini Volanti

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

2010 - 2012 Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Paraná, Brasil

Título: Síntese de pigmentos à base de SnO_2 dopado com Fe_2O_3

Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani

Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

2006 - 2009 Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa, Brasil

Orientador: Sergio Mazurek Tebcherani

Formação complementar

2010 - 2010 Treinamento operacional em Equipamento Cary 50 + software

Carga horária 16 h

Varian Indústria e Comércio

2012 - 2012 Curso de curta duração em cristalografia básica.

Carga horária 9 h

Universidade Federal do ABC, São Paulo, Brasil

2012 - 2012 Curso de curta duração em método de Rietveld.

Carga horária 27 h

Universidade Federal do ABC, São Paulo, Brasil

Artigos completos publicados em periódicos

- SCHMIDT, S.; KUBASKI, E. T.; VOLANTI, D. P.; SEQUINEL, T.; BEZZON, V. D. N.; BELTRÁN, A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted heat treatment on photoluminescence emission of a α -Bi₂O₃ needles. **Inorganic Chemistry**. v.54, p. 10184-10191, 2015.
- SEQUINEL, T.; CAVA, S.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; SCHMIDT, S. Synthesis and characterization of microspheres composed of SnO₂ nanoparticles processed via a chemical route. **Powder Technology**. v. 196, p. 180-183, 2009.

Produtos tecnológicos com registro ou patente

- PIMENTA, J. O.; SCHMIDT, S.; SILVESTRI, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T. (BRASIL). **Modelo de tacha refletiva viária que objetiva a eficiência e durabilidade do processo de reflexão da luz.** MU9001437-5, 17 ago. 2010.
- SCHMIDT, S.; SEQUINEL, T.; KOVALESKI, J. L.; KUBASKI, E. T.; SILVA, S. C.; TEBCHERANI, S. M. (BRASIL). **Composição de pigmento de cor vermelha a marrom à base de dióxido de estanho.** PI1102356-2, 11 maio 2011
- KUBASKI, E. T.; SILVA, R. M.; SCHMIDT, S.; TEBCHERANI, S. M.; SEQUINEL, T. (BRASIL). **Reator rotativo destinado para a síntese e preparação de pigmentos.** BR1020130102032, 26 de abril 2013.
- KUBASKI, E. T.; SILVA, R. M.; SCHMIDT, S.; TEBCHERANI, S. M.; SEQUINEL, T. (BRASIL). **Metodologia de síntese de pigmentos a partir do vapor das substâncias precursoras.** BR1020130102024, 26 de abril 2013.
- JORGE, A.; SCHMIDT, S.; TEBCHERANI SM; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL T. (BRASIL). **Processo de secagem para alimentos e resíduos utilizando o fluxo de ar.** BR1020130115029, 09 maio 2013.
- KUBASKI, E.T.; SEQUINEL, T.; SCHMIDT, S.; TEBCHERANI, S. M. (BRASIL). **Espumas de vidro obtidas a partir de vidro reciclado.** BR1020150189451, 07 ago. 2015.

Aos meus pais, Samara e João Carlos
e minha irmã Chrystina.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof José Arana Varela, pela dedicada orientação, confiança e amizade durante os anos de doutorado. Pelos conselhos que me fizeram crescer muito, tanto profissional quanto pessoalmente. Agradeço principalmente por sempre me incentivar e por estar sempre disposto a ouvir com interesse as minhas ideias, me ajudando a pensar e agir da melhor forma.

Ao meu co-orientador Prof Diogo P. Volanti, pelo apoio, incentivo e amizade.

A realização deste trabalho não seria possível sem a orientação e ensinamentos do prof Sergio M. Tebcherani que me orienta desde a iniciação científica. Por sempre acreditar no meu potencial, me aconselhar e guiar pelo melhor caminho. Agradeço pela paciência, dedicação, companheirismo e principalmente pela amizade, que foram essenciais para superar as dificuldades.

Ao prof Mario Cilence, e a Sônia M. Zanetti por estarem sempre a disposição para acompanhar, ajudar e transmitir seus conhecimentos.

Aos técnicos do IQ-UNESP pelo excelente trabalho, que foram de grande importância para a conclusão deste trabalho, em especial a Neide e Ricardo.

Ao laboratório de microscopia avançada LMA-IQ pela disponibilidade de utilização dos microscópios eletrônicos de varredura e transmissão.

Ao laboratório multiusuário de Espectroscopia de Fotoelétrons (LEFE), pelas medidas de XPS.

Ao professor Maximo Siu Li do IFSC-USP, pelo apoio com as medidas de fotoluminescência.

Aos professores Juan Andrés e Armando Beltran da Universitat Jaume I, pela ajuda com os cálculos teóricos.

A todos os amigos do LIEC: Pedro, Fanico, Euri, Modesto, Anderson, Cibele,

Ederson, Felipe, João e Rafael, pela amizade e apoio. Agradeço em especial aos amigos Evaldo, Thiago e Vinicius pela colaboração.

Aos grandes amigos que fiz em Araraquara: Jay, Michel, Tainá, Lari e André, que sempre estiveram presentes.

A secretária e amiga Rose Portasio, pelo companheirismo e apoio. Por estar sempre torcendo e tornando os dias mais leves com seu carinho e alegria.

A todos do programa de pós-graduação em química. Aos membros da secretaria por estarem sempre dispostos a fazer o melhor e ajudar sempre com boa vontade a todos. Aos professores do programa.

A minha família, pelo apoio incontestável, pelas palavras de força e pelo carinho que foram essenciais para alcançar mais esse objetivo.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do projeto.

RESUMO

Este estudo avaliou o efeito de um tratamento térmico assistido por pressão sobre as propriedades de fotoluminescência do óxido de bismuto ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). O $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ teve sua estrutura determinada através da técnica de Difração de raios X, e com o auxílio de refinamentos pelo método de Rietveld foi possível visualizar que a amostra tratada com pressão possui um ângulo entre os clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$ ligeiramente maior. As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão possibilitaram a definição da morfologia acicular, tamanho e direção de crescimento dos cristais. A composição química dos materiais foi avaliada pelas espectroscopias Raman e de Fotoelétrons excitados por raios X, onde os espectros Raman mostraram um aumento da intensidade nos modos acima de 284cm^{-1} na amostra tratada com pressão, sugerindo uma alteração na densidade eletrônica. Os espectros XPS em ambas amostras não mostraram a presença de contaminantes, fase secundária ou íons Bi^{2+} . Ambas as técnicas mostraram que as emissões PL do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na região de baixa energia (inferior a 2,1 eV) são atribuídas a lacunas de oxigênio que formam estados doadores. As propriedades óticas dos materiais foram avaliadas e comparadas com o auxílio da técnica de espectroscopia Uv-vis, onde não foi possível verificar nenhuma alteração significativa nas amostras. As propriedades fotoluminescentes das amostras também foram medidas e comparadas. Foi possível verificar que o tratamento térmico assistido por pressão causou um aumento angular entre os clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$ do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, resultando num aumento significativo da intensidade da emissão PL na amostra tratada com pressão. Cálculos teóricos foram utilizados para simular as bandas de valência e condução dos materiais assim como a densidade eletrônica média nessas bandas. Através dos cálculos foi possível visualizar como a distorção dos clusters altera a polarização dos estados O $2p$, e consequentemente a densidade eletrônica dos cristais.

Palavras-chave:

Óxido de bismuto (III); propriedades fotoluminescentes; *clusters* $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$.

ABSTRACT

This research evaluated the effect of a pressure-assisted heat treatment (PAHT) on the photoluminescent (PL) properties of bismuth oxide (α - Bi_2O_3), which was synthesized by a microwave-assisted hydrothermal (MAH) method. α - Bi_2O_3 crystal structure was characterized X-ray diffraction, and Rietveld refinements showed the pressure-assisted heat treatment caused an angular increase between the $[\text{BiO}_6]$ – $[\text{BiO}_6]$ clusters of α - Bi_2O_3 . Scanning and transmission electron microscopies allowed defining the morphology (acicular), size and crystal growth direction of crystals. Chemical composition of samples was evaluated by Raman and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies. Raman spectra showed an increase in the spectrum intensity for frequencies higher than 284 cm^{-1} for PAHT samples, which suggests an alteration in the electronic density of crystals. XPS spectra of samples did not show the presence of contaminants, secondary phases and Bi^{2+} ions. Both Raman and XPS spectra also showed that the α - Bi_2O_3 PL emissions in the low-energy region (below 2.1 eV) are attributed to oxygen vacancies that form defect donor states. UV–vis absorption spectra showed no significant difference between samples. The angular increase between $[\text{BiO}_6]$ – $[\text{BiO}_6]$ clusters of α - Bi_2O_3 promoted a significant rise in the electronic density of the material, which was considered as the cause for the increase in PL emission intensity in PAHT samples. First-principles total-energy calculations were carried out within the periodic density-functional-theory (DFT) to simulate valence and conduction bands, and the average electronic density in these bands. Theoretical results showed how cluster distortion alters the polarization of O $2p$ states, and consequently, the electronic density of crystals.

KEYWORDS : Bismuth(III) oxide; photoluminescent properties; $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$ clusters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação das células unitárias e estruturas cristalinas dos diferentes óxidos de bismuto.....	22
Figura 2 Poliedros de coordenação da estrutura α - Bi_2O_3	25
Figura 3 Ilustração de uma onda eletromagnética	27
Figura 4 Representação sobre as formas de aquecimento condutivo e por micro-ondas	28
Figura 5 Representação da modificação do forno micro-ondas doméstico utilizado para a síntese do método hidrotermal assistido por micro-ondas.....	29
Figura 6 Representação esquemática da migração iônica.....	30
Figura 7 Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético. (a) desordem molecular na ausência de um campo eletromagnético, (b) moléculas polarizadas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético.....	31
Figura 8 Transições mais comuns em semicondutores A) transição direta B) recombinação de um exciton livre C) transição entre um doador e a banda de valência D) transição entre um aceitador e um elétron livre E) transição entre um doador e um aceitador.....	34
Figura 9 Fotografia do micro-ondas com potência de 800 W utilizado para as sínteses.....	37
Figura 10. Difratoograma de raios X obtido para a amostra α - Bi_2O_3 -MO	43
Figura 11 Diagrama da síntese, ilustrando a função do PEG na formação das agulhas.....	44
Figura 12 Imagens de MEV-FEG e MET-AR obtidas para a amostra α - Bi_2O_3 -MO	46
Figura 13 Gráficos de Rietveld das amostras a) Bi_2O_3 -MO e b) Bi_2O_3 -TTAP.....	47
Figura 14 Poliedros de coordenação obtidos para as estruturas a) α - Bi_2O_3 -MO e b) α - Bi_2O_3 -TTAP	51
Figura 15 Imagens de MEV-FEG obtidas para as amostras a) α - Bi_2O_3 -MO e b) α - Bi_2O_3 -TTAP.....	52
Figura 167 Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras α - Bi_2O_3 -MO e α - Bi_2O_3 -TTAP	54
Figura 178 Deconvolução dos espectros PL para a) α - Bi_2O_3 -MO e b) α - Bi_2O_3 -TTAP	55
Figura 18 Espectros de XPS totais obtidos para as amostras (a) α - Bi_2O_3 -MO e b) α - Bi_2O_3 -TTAP. Espectros de XPS dos níveis $\text{Bi}4_{7/2}$ e $\text{Bi}4_{5/2}$ para (c) α - Bi_2O_3 -MO e d) α - Bi_2O_3 -TTAP. Espectros de XPS dos níveis O1s para (e) α - Bi_2O_3 -MO e f) α - Bi_2O_3 -TTAP	61

Figura 19 Estruturas de banda eletrônica e densidade eletrônica parcial dos estados para (a) α - Bi_2O_3 -MO e (b) α - Bi_2O_3 -TTAP. O topo da banda de valência está ajustada em 0 no eixo vertical64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Temperaturas (°C) e entalpias ΔH (kcal.mol ⁻¹) para as transições do Bi ₂ O ₃	24
Tabela 2	Parâmetros estruturais refinados e os respectivos índices de qualidade de refinamento	48
Tabela 3	Distâncias interatômicas (Å) a) α -Bi ₂ O ₃ , b) α -Bi ₂ O ₃ -MO e c) α -Bi ₂ O ₃ -TTAP.	50
Tabela 4	Resumo dos espalhamentos Raman observados e suas atribuições	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior
CIF	<i>Cristalographic Information Framework</i>
DRX	Difração de raios X
DRXP	Difração de raios X por Policristais
DSC	Calorímetro Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDTA	Ácido Etilenodiamino tetra-acético
HAM	Hidrotermal Assistido por Micro-ondas
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MET-AR	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de varredura de Emissão por Campo
MO	Micro-ondas
MR	Método de Rietveld
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PEG	Polietileno Glicol
PF	Parâmetros Fundamentais
PL	Fotoluminescência
TTAP	Tratamento Térmico Assistido por Pressão
UV-vis	Ultravioleta - Visível
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
DFT	Teoria do funcional de densidade
GGA	Aproximação de gradiente generalizado
PS	Pseudo-potencial
DOS	Densidade de estados

BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
LDA	Aproximação de densidade local

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase alfa
β	Fase beta
γ	Fase gama
δ	Fase delta
$L\lambda$	Constante de câmara
R	Distância entre pontos difratados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	Óxido de bismuto (Bi_2O_3).....	21
2.1.1	Estrutura α - Bi_2O_3	24
2.2	Métodos de síntese	25
2.3	Método Hidrotermal Assisistido por Micro-ondas (HAM).....	26
2.3.1	Migração iônica.....	29
2.3.2	Rotação de dipolo.....	30
2.4	Tratamento Térmico Assistido por Pressão	32
2.5	Fotoluminescência.....	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	Síntese do α - Bi_2O_3	36
3.2	Tratamento térmico assistido por pressão	37
3.3	Caracterizações.....	38
3.3.1	Difração de raios X	38
3.3.2	Refinamento pelo método de Rietveld.....	38
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo.....	39
3.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	39
3.3.5	Espectroscopia UV-visível	40
3.3.6	Propriedades óticas de fotoluminescência	40
3.3.7	Espectroscopia Raman	40
3.3.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	41
3.3.9	Cálculos Teóricos.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1.1	Óxido de Bismuto (α - Bi_2O_3) – síntese e caracterizações iniciais...43	
4.1.2	Óxido de Bismuto (α - Bi_2O_3) – Influência do tratamento térmico assistido por pressão	46
5	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Recentemente se tem estudado o óxido de bismuto (III) (Bi_2O_3) para uma variedade de aplicações tecnológicas devido ao seu *band gap* variável entre 2,0-3,96 eV^{1; 2; 3} (dependendo da fase formada ou como uma função do tamanho no caso de nanopartículas), e às suas propriedades como: alto índice de refração, alta permissividade dielétrica, alta condutividade de oxigênio, fotocondutividade e fotoluminescência^{4; 5}. Apesar do grande interesse tecnológico no Bi_2O_3 , algumas de suas propriedades ópticas e eletrônicas não são bem conhecidas. Um dos problemas em estudos de Bi_2O_3 é a existência de 4 polimorfos principais, são eles: α (monoclínico), β (tetragonal), γ (cúbico de corpo centrado), δ (cúbico de face centrada), que exibem propriedades distintas^{3; 5}.

Dependendo do método de preparação, o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pode conter traços de fase secundária, o que impede um controle adequado das propriedades do óxido e dificulta o desenvolvimento de aplicações. Assim, a avaliação do conteúdo de fase e as possíveis transições são tópicos importantes relacionados com os possíveis usos desse material⁶.

Devido às propriedades ópticas do Bi_2O_3 , seu comportamento fotoluminescente (PL) vem sendo estudado. A maioria dos resultados são explicados no aspecto de que os valores de *band gap* dependem das diferentes fases ou da influência do tamanho no caso de nanoestruturas^{2; 7}. Microcristais de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ geralmente apresentam uma banda PL em 2,8 eV, que é atribuída a recombinação direta entre as bandas de condução e a de valência, e uma banda em 2,98 eV explicada por estados de superfície. Já para as nanopartículas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, uma banda de emissão PL de 3,12 eV foi relatada^{6; 8}. Em compactos cerâmicos de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ as emissões encontradas consistem de três bandas com máximos em

2,7 eV, 2,40 eV e 1,97 eV, que foram associadas a complexos contendo Bi mais próximo do oxigênio⁹. Além disso, as emissões PL de baixa energia (inferior a cerca de 2,1 eV) são explicadas em termos de defeitos de oxigênio e dos diferentes estados de oxidação de bismuto^{2; 6; 10}.

Materiais com emissões PL mais intensas são estudados buscando reduzir os custos de diversos dispositivos eletrônicos e ópticos, e, para isso, é importante obter uma maior emissão PL em uma baixa temperatura de síntese.

O tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) vem sendo aplicado em compostos (obtidos por métodos de síntese variados), com a intenção de aumentar a emissão PL^{11; 12}.

O TTAP foi utilizado com sucesso no tratamento de filmes de titanato de cálcio e cobre (CCTO), resultando na diminuição da energia de *gap*, estimulando a emissão PL em região de energia mais baixa¹².

Quando o TTAP foi aplicado em filmes de ZnO, obteve-se uma mudança substancial nos níveis de defeito deste material, fazendo com que a emissão PL fosse alterada da região verde para a região do amarelo-laranja¹¹.

Este trabalho, consistiu em avaliar o efeito do tratamento térmico assistido por pressão em microestruturas de α -Bi₂O₃ na forma de pó, sintetizado através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, por meio de avaliação estrutural e de propriedades óticas detalhadas.

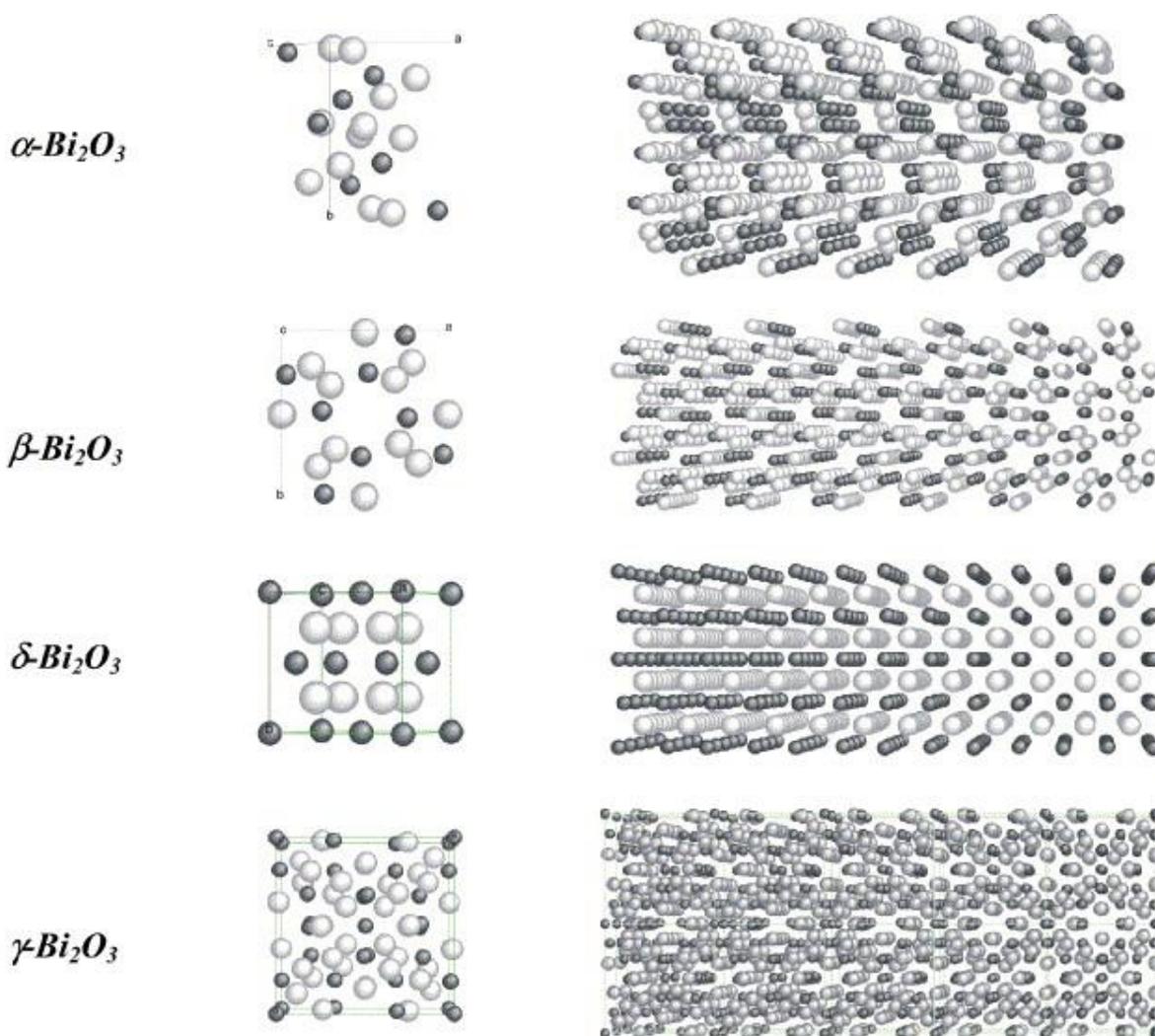
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Óxido de bismuto (Bi_2O_3)

O óxido de bismuto (Bi_2O_3) é um semicondutor do tipo p^{13; 14}, que apresenta propriedades interessantes, tais como amplo *band gap* óptico, alto índice de refração, resposta fotocondutora e alta condutividade iônica. Essas propriedades tornam esse material promissor para diferentes aplicações, tais como, células fotovoltaicas, células combustíveis, fotocatalizadores, sensores de gás, revestimentos ópticos, catálise e optoeletrônica^{2; 5; 8; 14; 15}.

Uma propriedade interessante do Bi_2O_3 é o polimorfismo, que torna esse material um sistema bastante complexo com quatro polimorfos principais: as fases α , δ , γ e β que possuem diferentes estruturas e propriedades^{2; 8; 16}. A figura 1 ilustra as estruturas cristalinas das fases α , β , δ e γ do Bi_2O_3 ¹⁷.

Figura 1 Representação das células unitárias e estruturas cristalinas dos diferentes óxidos de bismuto.



Fonte: Adaptado de Cabot et al 2004. Bi_2O_3 as a selective sensing material for NO detection. Sensors and Actuators B 99:74–89.¹⁷

O polímero $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tem estrutura monoclinica, pertence ao grupo espacial $P2_{1/c}$ e é termodinamicamente estável a temperatura ambiente até cerca de 730°C ¹⁵. Em aproximadamente 730°C ocorre uma transição da fase monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) para a fase cúbica ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). A fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é estável até o ponto de fusão em 825°C ^{2; 3}. Resultados de estudos sobre as temperaturas de transição de α para δ são

contraditórios já que os valores encontrados variam de 717 a 740°C¹⁸. Harwig e Gerardes¹⁹ mostraram em seu trabalho que esta transição ocorre em 729-730°C e, a partir deste estudo, este valor é aceito como correto para a temperatura de transição.

Durante o resfriamento da fase δ -Bi₂O₃ até a temperatura ambiente foi possível observar uma larga histerese, com a possível ocorrência de duas fases metaestáveis: a β -Bi₂O₃ tetragonal e a γ -Bi₂O₃ cúbica de base centrada. A fase β -Bi₂O₃ se forma em aproximadamente 650°C, enquanto a fase γ -Bi₂O₃ é formada em aproximadamente 640°C, ambas durante o processo de resfriamento da fase δ -Bi₂O₃ ou da fase líquida¹⁸.

Estudos sobre o comportamento das fases metaestáveis mostram que a fase tetragonal β -Bi₂O₃, não se estabiliza em temperatura ambiente e se decompõe formando a fase α -Bi₂O₃, por sua vez, a fase γ -Bi₂O₃ persiste até temperatura ambiente. Na tabela 1 estão relacionadas às temperaturas de transição observadas por vários autores para o Bi₂O₃^{18; 20}.

Tabela 1 Temperaturas (°C) e entalpias ΔH (kcal.mol⁻¹) para as transições do Bi₂O₃.

		Harwig		Rao	Levin	Gatow	Gatow	Levin
		DTA-DSC		DTA	DTA	DTA		
$\alpha - \delta$	T	729(2)	730(1)	727	730	710-740	717(7)	
	ΔH			8,8(4)	9,5(3)	8,4(3)	28(1)	
					10,2(2)			
$\delta - L$	T	824(2)			825	824(2)	824(2)	825(3)
	ΔH	2,6(2)			3,84(8)			2,05(5)
					3,86(6)			
$\delta - \beta$	T	650(2)	649(2)	630 ^a		660-640		
	ΔH		5,19(6)	6,7		2,0(5)		
$\beta - \delta$	T	662(2)	667(1)					
	ΔH		5,19(6)					
$\beta - \alpha$	T	652-534	576-497	543 ^a		640-430		
	ΔH		1,74(5)	2,1		6,4(8)		
$\delta - \gamma$	T	639(2)	643(2)					
	ΔH		5,05(5)					
$\gamma - \delta$	T	663(2)	652(2)					
	ΔH		5,05(5)					
$\gamma - \alpha$	T	639-543	604-562					
	ΔH		1,86(5)					

Fonte: Adaptado de Harwig et al 1979. The polymorphism of bismuth sesquioxide.

Thermochimica Acta 28:121-131¹⁹.

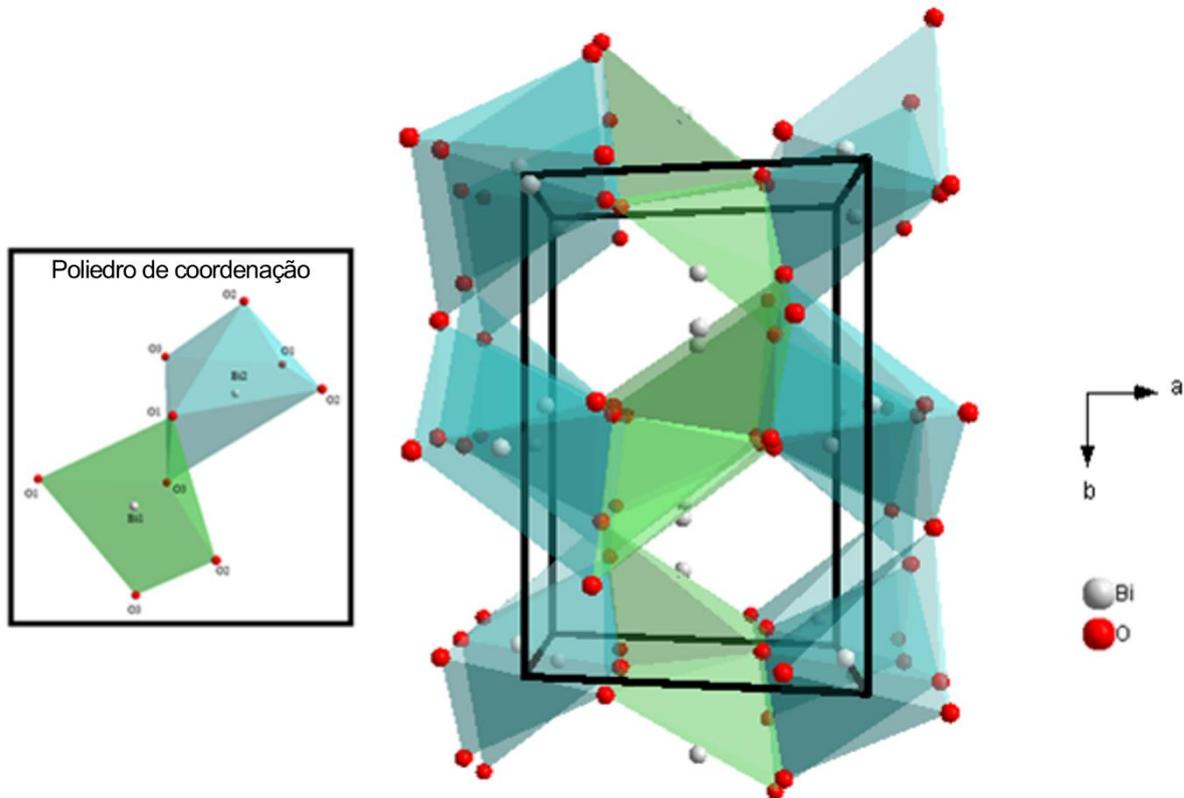
O presente estudo está focado na fase estável a temperatura ambiente α -Bi₂O₃.

2.1.1 Estrutura α - Bi₂O₃

A fase monoclínica α -Bi₂O₃ é estável a temperatura ambiente e sua estrutura (Figura 2), reportada por Malmros²¹, possui grupo espacial P 2_{1/c}, parâmetros de rede a = 5.8486(5) Å, b = 8.1661(10) Å, c = 7.5097(8) Å, $\beta = 113.00(1)^\circ$ e volume de cela com 330.15 Å³. Nesta estrutura podem ser encontrados dois tipos de coordenação de oxigênio entorno dos átomos de bismuto, uma coordenação de quinta ordem entorno do Bi1 (Nc (Bi1) = 5) e uma de sexta ordem entorno do Bi2 (Nc (Bi2) = 6). Esses poliedros ligados pelas arestas e vértices compõem uma rede tridimensional formando espaços na estrutura, entre camadas alternadas de O e Bi que se estendem paralelas

ao plano yz²¹; ²².

Figura 2 Poliedros de coordenação da estrutura α -Bi₂O₃



Fonte: Adaptado de Malmros G 1970. The crystal structure of α -Bi₂O₃. Acta Chemica Scandinavica 24:384-396²¹

2.2 Métodos de síntese

No decorrer dos anos, vários métodos têm sido desenvolvidos para a preparação de materiais semicondutores com formas e dimensões controladas¹⁴; ²³; ²⁴. Entre os principais métodos, o método hidrotérmico, vem sendo um dos mais aplicados por gerar pós que oferecerem vantagens sobre outras metodologias como elevado grau de cristalinidade, morfologia controlável e alta pureza. Porém, este método apresenta

também desvantagens como o emprego de elevadas temperaturas, longo tempo de reação e alto gasto energético^{25; 26; 27}.

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) proporciona sínteses mais rápidas e com menor consumo energético quando comparada ao hidrotérmico convencional para a síntese de materiais semicondutores^{28; 29; 30}.

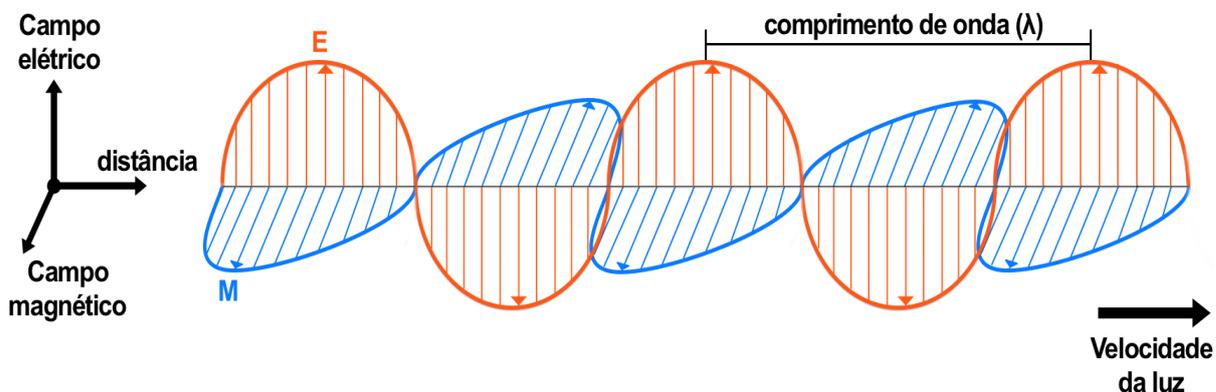
O α - Bi_2O_3 com morfologia acicular foi obtido através de reação hidrotérmica pela primeira vez por Yang⁵ utilizando temperaturas entre 120-220°C, com intervalos de tempos compreendidos entre 0,5 a 12 h e tendo o KOH, $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e NaOH como mineralizadores. Posteriormente, Xiong⁸ obteve α - Bi_2O_3 acicular a 120°C com tempo de 12 h utilizando NaOH como mineralizador com e sem a adição de aditivos orgânicos, ácido oleico e EDTA. O uso de aditivos orgânicos em processos de cristalização é uma estratégia típica e eficiente de controlar morfologia e tamanho e entre eles o Polietileno glicol (PEG) vem sendo utilizado na cristalização de materiais semicondutores para controle da morfologia^{31; 32; 33}.

Ainda não existem na literatura relatos sobre a síntese do α - Bi_2O_3 com morfologia acicular através do método HAM.

2.3 Método Hidrotermal Asistido por Micro-ondas (HAM)

As relações de interação entre a radiação micro-ondas com a amostra e os solventes são, de maneira geral, basicamente aquelas que regem a interação entre matéria e energia. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas (Figura 3) não-ionizantes (somente sua energia não é suficiente para ocasionar a quebra de ligações químicas) e, como o tal, são portadoras de energia. Abrangem uma faixa de frequências do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz, estando entre a radiação do infravermelho e as frequências de rádio^{34; 35}.

Figura 3 Ilustração de uma onda eletromagnética



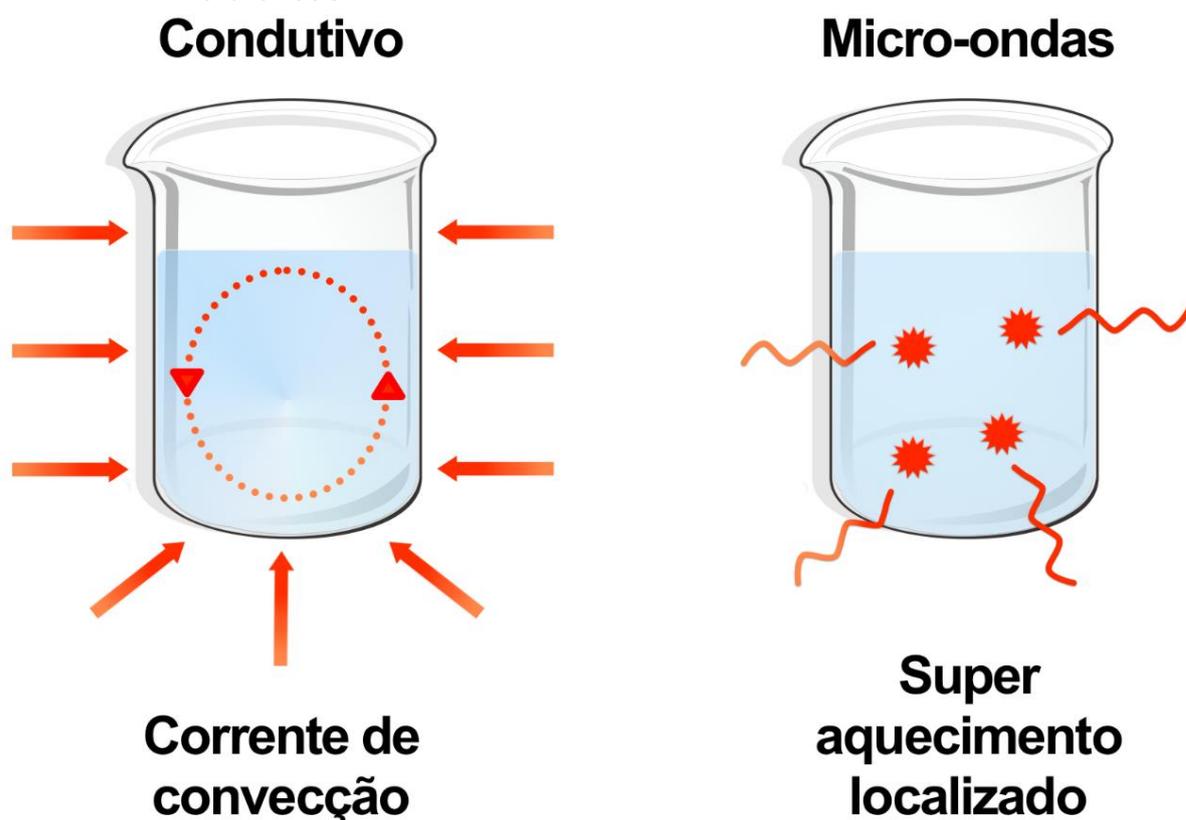
Fonte: a autora

Expostos a interação com radiação de micro-ondas, os materiais podem ser divididos em três categorias:

1. Materiais refletores: são aqueles que refletem as micro-ondas sem serem afetados pelas mesmas. São tipificados por metais e ligas.
2. Materiais transparentes: são aqueles que são atravessados pelas micro-ondas, sem sofrer nenhum efeito. Como exemplo dessa categoria se tem o quartzo, teflon (politetrafluoretileno), etc.
3. Materiais absorventes: constituem a classe mais importante para a síntese com micro-ondas. São aqueles que absorvem parcial ou totalmente as micro-ondas³⁴.

No aquecimento por micro-ondas as ondas eletromagnéticas são produzidas no magnetron e transmitidas através de um guia metálico de ondas para a cavidade onde os materiais são processados. O aquecimento por micro-ondas se dá por absorção direta de energia pelo material que está sendo aquecido (figura 4), o que o torna muito mais eficiente que o aquecimento convencional (condutivo). Os materiais são aquecidos devido a dois processos, migração iônica e rotação de dipolos^{34; 36}.

Figura 4 Representação sobre as formas de aquecimento condutivo e por micro-ondas



Fonte: a autora

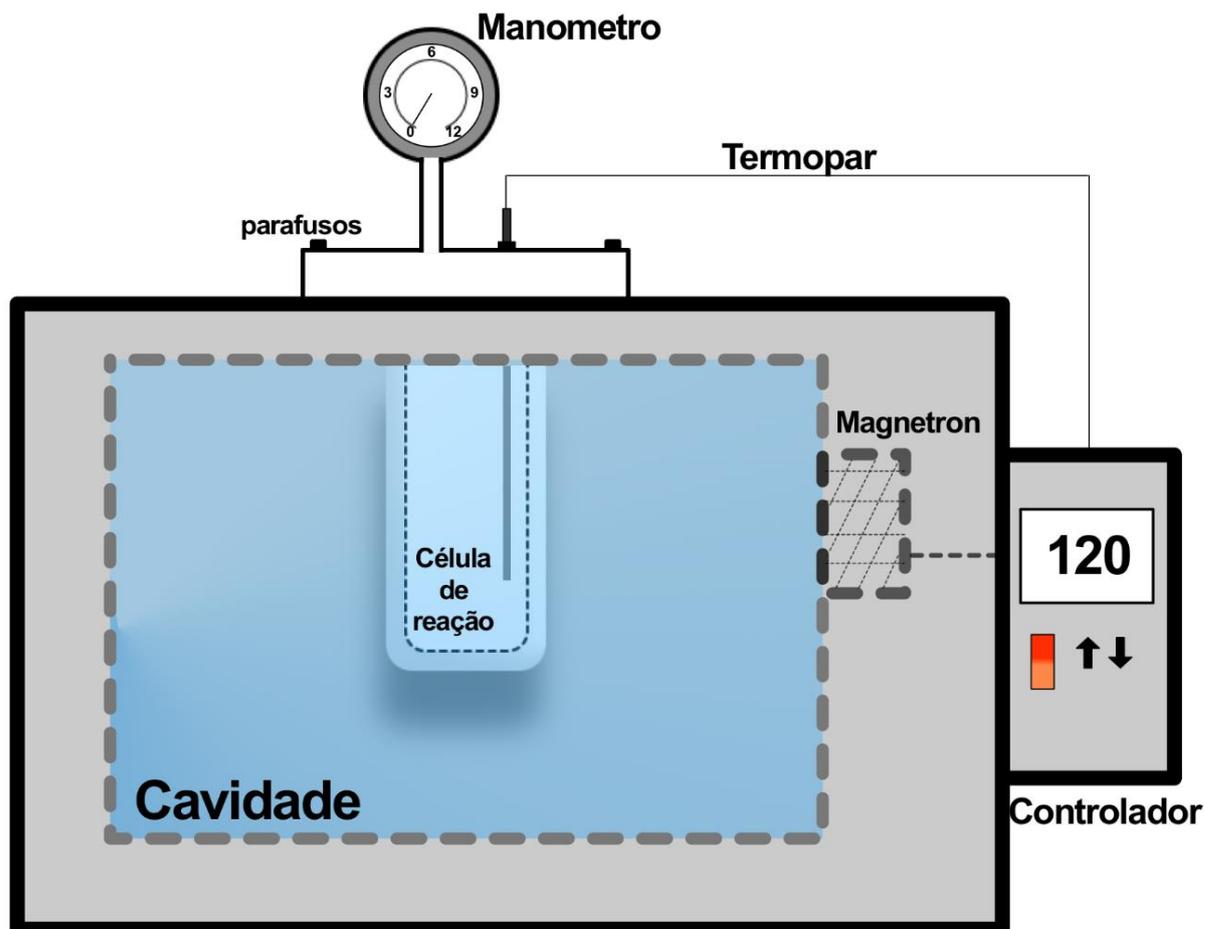
O aquecimento através das micro-ondas pode oferecer algumas vantagens em comparação ao aquecimento convencional, tais como, altas taxas de aquecimento devido ao modo de aquecimento que se dá no interior do material, o aquecimento sem contato entre a fonte de calor e os reagente e/ou solventes, o controle preciso dos parâmetros do processo, aquecimento seletivo de compostos com diferentes propriedades de absorção de micro-ondas e economia de tempo e energia^{34; 36}.

Por outro lado, o método assistido por micro-ondas oferece uma limitação significativa, que é o alto custo do equipamento. Os preços dos reatores de micro-ondas se encontram normalmente na faixa de dezenas de milhares de dólares americanos, o que limita muito seu uso em laboratório³⁶.

Visando diminuir o custo, para a realização da síntese hidrotérmica assistida

por micro-ondas, é possível utilizar um aparato micro-ondas adaptado. Exemplo disto, é a representação esquemática da adaptação do forno micro-ondas doméstico, apresentado na figura 5³⁷.

Figura 5 Representação da modificação do forno micro-ondas doméstico utilizado para a síntese do método hidrotermal assistido por micro-ondas.



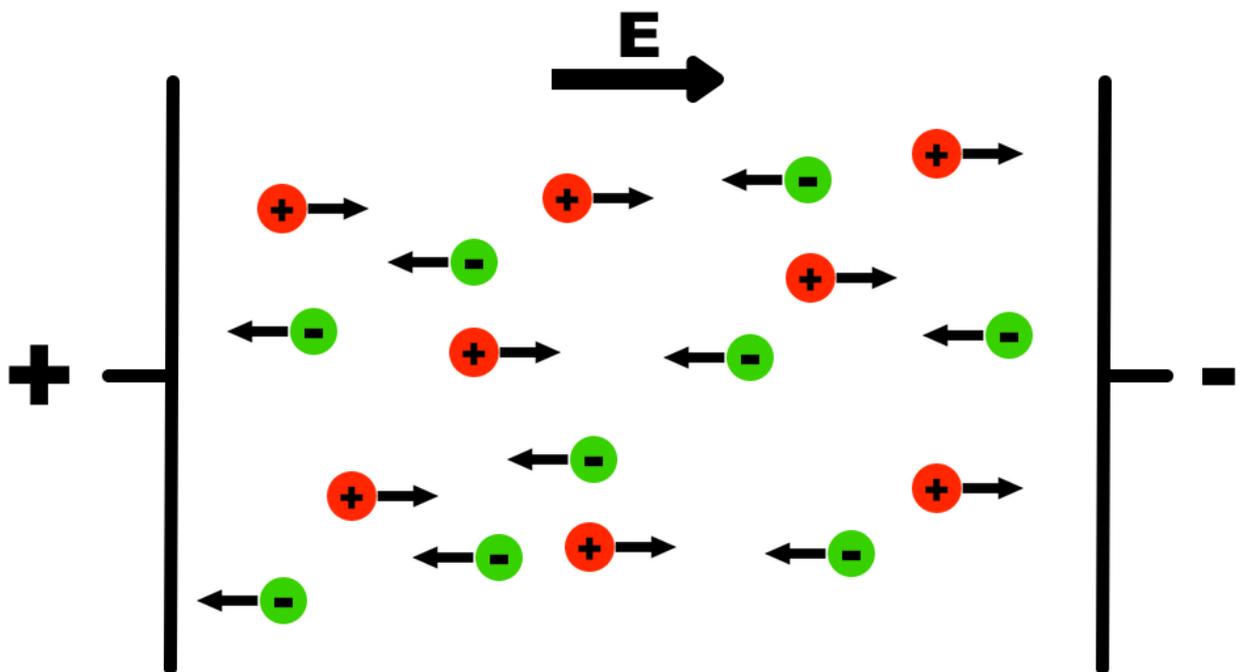
Fonte: a autora

2.3.1 Migração iônica

A migração iônica consiste no movimento eletroforético dos íons dissolvidos de um lugar para o outro no interior da solução da amostra. Sob a influência de um potencial aplicado, os íons em solução são quase instantaneamente acelerados em direção à carga oposta^{36; 38}. Na síntese por micro-ondas, o movimento dos íons é

causado pela interação entre as espécies iônicas e o campo elétrico oscilante das micro-ondas. Durante o deslocamento, os íons produzem um fluxo de corrente (figura 6), cujo movimento sofre resistência causada por outras espécies com fluxo oposto ao deslocamento. Como resultado, são produzidas perdas do tipo I^2R (produção de calor) provocando um aumento na temperatura do meio, imediatamente ao redor de cada íon que está migrando. O movimento dos íons aumenta a medida que a temperatura aumenta, cerca de + 1 ou 2% por grau, provocando, assim, um efeito do tipo “avalanche”³⁵.

Figura 6 Representação esquemática da migração iônica



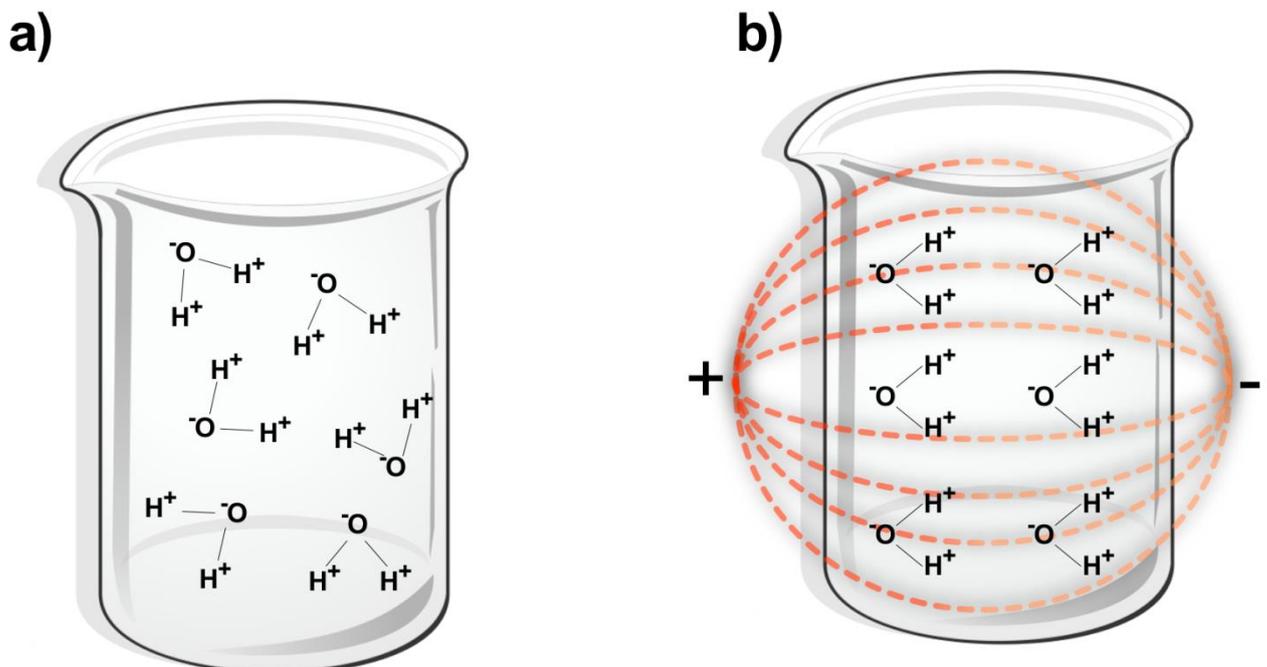
Fonte: a autora

2.3.2 Rotação de dipolo

Uma vez que a radiação eletromagnética produz um campo elétrico oscilante,

o efeito que ocorre é o alinhamento dos dipolos ou íons das amostras ao longo da direção do campo elétrico (figura 7). Devido às escalas de tempo de orientação e de desorientação dos dipolos com a radiação micro-ondas, diferentes quantidades de calor são produzidas através da perda dielétrica, ou seja, ondas eletromagnéticas geram campos elétricos positivos e negativos alternados e é provocada a desordem e a agitação das moléculas dipolares, transformando em calor a energia absorvida para o realinhamento das moléculas. Portanto, o que ocorre é uma rápida mudança de posição das moléculas. Quando o campo elétrico é removido, ocorre o retorno das moléculas ao grau de desordem e energia térmica é gerada^{35; 36}.

Figura 7 Representação da resposta molecular a um campo eletromagnético.
(a) desordem molecular na ausência de um campo eletromagnético,
(b) moléculas polarizadas alinhadas com os pólos do campo eletromagnético.



Fonte: a autora

2.4 Tratamento Térmico Assistido por Pressão

O tratamento térmico assistido por pressão (TTAP), foi desenvolvido por Sequinel e colaboradores^{39; 40}. Inicialmente a metodologia foi investigada para a produção de filmes finos de SnO₂, Co₃O₄, TiO₂ e Al₂O₃^{41; 42; 43}. Nesses trabalhos, foi possível verificar que os filmes obtidos por TTAP possuem propriedades mecânicas e de dureza diferenciadas em relação aos filmes obtidos por métodos convencionais⁴⁴.

Recentemente, foram estudadas as propriedades óticas de filmes finos de ZnO tratados por TTAP¹¹. Os resultados desta pesquisa indicaram que o uso deste método levou a uma mudança substancial nos níveis de defeito do ZnO, fazendo com que os espectros de fotoluminescência fossem deslocados da região do verde para a região do amarelo-laranja do espectro. Efeito semelhante foi verificado no estudo da influência do TTAP nas propriedades fotoluminescentes de filmes de titanato de cálcio e cobre (CCTO)¹², onde o tratamento térmico assistido por pressão, levou a uma diminuição do *band gap* deste material estimulando a emissão fotoluminescente na região de energia mais baixa.

Neste trabalho o método TTAP foi utilizado para avaliar os efeitos gerados nas propriedades óticas do pó de α -Bi₂O₃.

2.5 Fotoluminescência

A fotoluminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) por um material logo após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton emitido é resultante de uma transição entre estados eletrônicos, portanto, está intimamente relacionado com a natureza do material analisado⁴⁵.

Quando um material é excitado, seus elétrons passam a ocupar um nível de

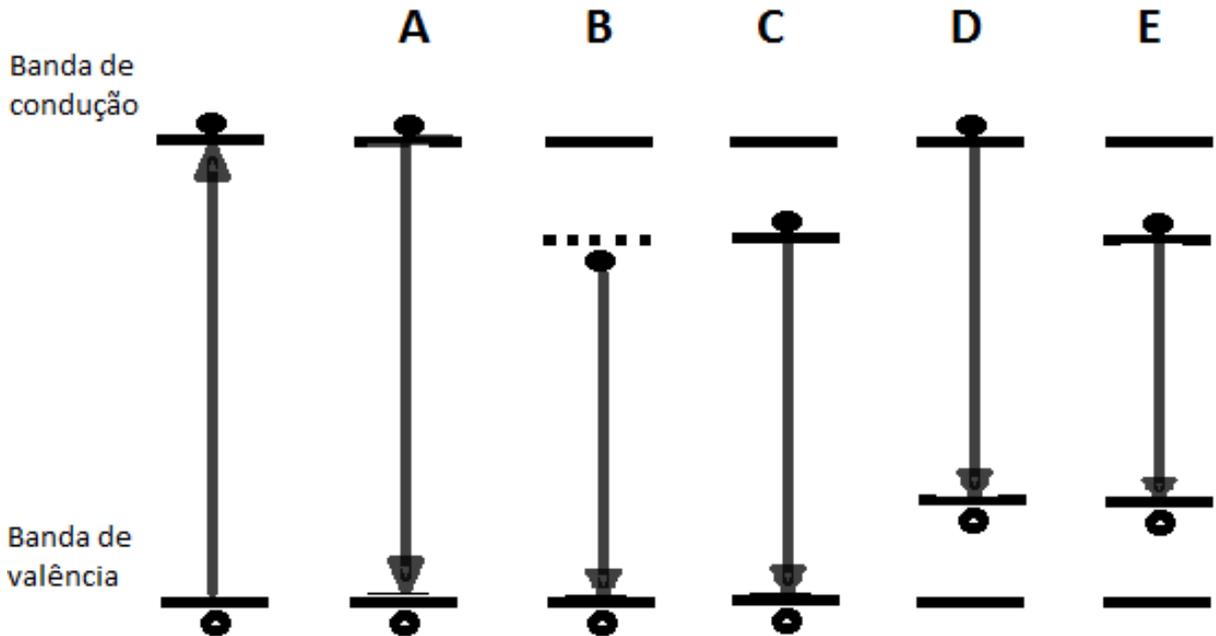
energia mais elevado (acima das condições de equilíbrio). Quando os elétrons estão em nível de energia mais elevado eles se encontram em posição instável, sendo assim, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixo, a fim de alcançar o equilíbrio. No momento em que o elétron faz essa transição, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética⁴⁶.

Nos sólidos semicondutores, a fotoluminescência se dá através da absorção de um fóton da luz de excitação, ocasionando a formação de um par elétron-lacuna (exciton), que se recombina gerando outro fóton. O fóton absorvido geralmente tem energia maior que a banda proibida, e tende a entrar em equilíbrio com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução (através da emissão de fótons). Após a termalização, o tempo de vida de um par elétron-buraco fora das condições de equilíbrio é relativamente grande, podendo se recombinar e emitir a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele através de radiação eletromagnética. Os elétrons e/ou lacunas também podem ser capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem emitindo fótons com energia menor do que a energia de uma transição direta^{47 46}.

A luminescência é um fenômeno que não ocorre de maneira isolada dentro do cristal excitado, existindo vários outros processos de decaimento que podem ser radiativos.

A figura 8 mostra as transições energéticas mais comuns para os semicondutores.

Figura 8 Transições mais comuns em semicondutores A) transição direta B) recombinação de um exciton livre C) transição entre um doador e a banda de valência D) transição entre um aceitador e um elétron livre E) transição entre um doador e um aceitador



Fonte: a autora

O bismuto é o metal representativo (não sintético) mais pesado da tabela periódica e tem configuração eletrônica $(Xe) 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$, cujos elétrons 6s e 6p são elétrons de valência. Devido a sua configuração eletrônica, o elemento bismuto pode mostrar múltiplos estados de oxidação como, 0 ($4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$), +1 ($4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$), +2 ($4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$), +3 ($4f^{14}5d^{10}6s^2$) e +5 ($4f^{14}5d^{10}$). Uma das características mais importantes destes íons, especialmente para Bi^+ , Bi^{+2} e Bi^{+3} é sua luminescência na região espectral visível ou próxima ao infravermelho, decorrentes de suas estruturas multieletrônicas. Em geral as bandas de absorção e de emissão Bi^+ , Bi^{+2} e Bi^{+3} são muito mais amplas do que as transições eletrônicas do TR^{3+} (terra rara), devido aos elétrons livres⁴⁸.

Essas características possibilitam o ajuste das características espectroscópicas

do bismuto através da seleção de redes hospedeiras ideais através do controle de fatores de síntese e tratamento sob condições adequadas dos pós⁴⁹.

Sabe-se que o Bi^{3+} é a forma iônica mais estável e comum do bismuto e sua luminescência será estudada neste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese do α -Bi₂O₃

As atividades experimentais iniciaram-se a partir da síntese do óxido de bismuto (III) na fase alfa (α -Bi₂O₃) por intermédio do método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), utilizando um micro-ondas convencional devidamente adaptado (figura 9).

Os reagentes precursores utilizados foram o nitrato de bismuto (Bi(NO₃)₃.5H₂O) com 99,99% de pureza (Sigma-Aldrich), hidróxido de potássio (KOH) J. T. Baker com 87,0% de pureza (solução 6M), HNO₃ (Sigma-Aldrich 65%) e Polietilenoglicol (PEG-300) Sigma-Aldrich.

Para a síntese HAM do α -Bi₂O₃, 2,19 g de Bi(NO₃)₃.5H₂O foram dissolvidos em 40 mL de HNO₃ sob agitação. Após a dissolução do material, 2 mL de PEG-300 foram adicionados e a solução foi agitada por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se gota a gota a solução de KOH 6M até pH 14 e agitou-se por 5 minutos. O pH 14 foi escolhido com base em trabalhos anteriores que indicaram este valor como sendo o ideal para a obtenção deste material^{14; 50}, Foi observado a formação de um precipitado gelatinoso branco de hidróxido de bismuto (III)⁵¹ de acordo com a equação 1:



A solução com o precipitado foi transferida para o copo de politetrafluoretileno (teflon®) do reator e levada para tratamento hidrotermal assistido por micro-ondas a 80°C por 30 min com taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 9 Fotografia do micro-ondas com potência de 800 W utilizado para as sínteses.



Fonte: a autora

Após o resfriamento do reator o copo de teflon® foi retirado e foi observada a formação de um precipitado amarelo. O material resultante foi lavado em média seis vezes com água destilada para eliminação dos resíduos, até atingir $\text{pH} \approx 7$. Após centrifugação, secou-se o pó em placa de Petri durante 24 horas em estufa a 70°C . Em seguida, o pó foi levado para tratamento térmico a 400°C por uma hora em um forno tipo mufla, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto para eliminação de possíveis traços de PEG-300 que possa ter ficado adsorvido na amostra. A amostra foi nomeada como $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$.

3.2 Tratamento térmico assistido por pressão

Para avaliar o efeito do tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) sobre

a amostra α -Bi₂O₃-MO, uma parte do pó foi levada para o referido tratamento térmico TTAP. A amostra tratada sob influência da pressão foi nomeada como α -Bi₂O₃-TTAP. Esse tratamento, consistiu em colocar as amostras em recipiente de platina dentro de uma câmara hermeticamente vedada, injetando ar comprimido até se atingir a pressão de 2 MPa controlando-se a temperatura em 120°C durante o período de 48 horas. A escolha das variáveis para o tratamento térmico assistido por pressão está embasada nos resultados obtidos em trabalhos anteriores que utilizaram esta metodologia^{11; 12; 41; 43}.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de raios X

Inicialmente a técnica de DRX foi utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra, ou seja, informações sobre a organização do material a longa distância e indexar a fase do produto obtido. As amostras foram analisadas a temperatura ambiente usando difratômetro Rigaku Ultima IV (radiação CuK α), contendo goniômetro com raio de 185 mm, monocromador curvo de grafite, detector pontual, e operando em modo de reflexão na geometria Bragg-Brentano. Foram utilizadas fendas de divergência de 0,5°, espalhamento de 0,5° e de recepção de 0,3 mm. Os dados foram coletados no intervalo angular de 10° a 90° (2 θ) e varredura contínua a 1 °/ min para a coleta.

3.3.2 Refinamento pelo método de Rietveld

Os refinamentos foram realizados pelo método de Rietveld usando os Parâmetros Fundamentais⁵² (PF) implementados no programa Topas Academic

V. 5⁵³. Os PF's foram utilizados para descrever o perfil do pico realizando convoluções de funções referentes à contribuição da distribuição do comprimento de onda, dos parâmetros instrumentais da geometria utilizada e das propriedades físicas da amostra. Foi utilizado o padrão de silício para se obter a contribuição instrumental para o alargamento do pico, sendo corrigido por meio dos PF's. O *background* foi ajustado por meio da função polinomial Chebyshev implementada no software com quatro termos para correção. Os parâmetros de rede e tamanho de cristalito foram refinados, e foi utilizada a correção para orientação preferencial esféricos harmônicos com oito termos.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura de emissão por campo

As características morfológicas das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (JEOL JSM-7500F, Field Emission Gun Scanning Electron Microscope, MEV-FEG), operando numa tensão de aceleração de 2 kV. Para as medidas de MEV-FEG foi preparada uma suspensão do material em álcool isopropílico, dispersando o óxido no líquido em ultrassom. Uma gota da suspensão foi depositada sobre um substrato de silício condutor e a amostra foi seca em temperatura ambiente.

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens MET e MET-AR foram obtidas por intermédio de um microscópio de transmissão da marca Philips, modelo CM200 (tensão de aceleração de 200 kV). A amostra foi preparada a partir do gotejamento de uma dispersão em etilenoglicol que foi previamente sonificada por 10 minutos em uma grade de cobre de 300 mesh recoberta com filme de carbono. A indexação da difração de elétrons ou a associação

dos pontos difratados à distância interplanar (d_{hkl}) foi efetuada com auxílio de um *software* computacional (GIMP)⁵⁴ usando o conceito de constante de câmara pela equação 2:

$$d_{hkl} = L \lambda / R \quad \text{Eq (2)}$$

em que, L é a constante de câmara ($\text{\AA} \times \text{pixels}$) e R é a distância entre pontos difratados (pixels).

3.3.5 Espectroscopia UV-visível

Espectroscopia de absorção na região do UV-vis foi usada para estudar as propriedades ópticas das amostras através de um espectrofotômetro Varian Cary 50. Foi realizada uma estimativa do *gap* óptico (E_{gap}) para as transições diretas interbandas, através do método de Kubelka-Munk.⁵⁵

3.3.6 Propriedades óticas de fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência das amostras foram realizadas com um monocromador Thermo Jarrel Asch Monospec (27 cm) acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R955 utilizando um laser de Criptônio (Coherent Innova 200) operando a um comprimento de onda de 350 nm, fendas de 200nm no intervalo de 350 a 850nm.

3.3.7 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrofotômetro com jogo de espelhos da marca KIMMON. As medidas foram feitas para amostras sólidas a temperatura ambiente. O laser utilizado nestas medidas foi

de He-Cd com comprimento de onda de 514 nm. As varreduras foram obtidas na faixa de 100 a 600 cm^{-1} .

3.3.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV System com pressão na câmara de auto vácuo menor que 5×10^{-7} Pa. A linha Mg $K\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253,6$ eV) como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução Bi 4f, C 1s e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A escala da energia de ligação dos espectros foi corrigida usando a componente de hidrocarbonetos fixa em 285,0 eV. Os espectros foram deconvoluídos utilizando função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70 %) e Lorentzianas (30 %). A largura à meia altura variou entre 1,2 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

3.3.9 Cálculos Teóricos

Cálculos de primeiros princípios da energia total foram calculados dentro da teoria do funcional de densidade (DFT) utilizando o pacote de programas CRYSTAL14⁵⁶. As equações de Kohn-Sham foram resolvidas por meio de potenciais de troca-correlação na aproximação de gradiente generalizado (GGA) desenvolvido para sólidos por Perdew, Burke, e Ernzerhof (PBEsol)⁵⁷. Os centros Bi e O foram descritos nos esquemas [PS]-41G* e 6-31G*, respectivamente, onde [PS] significa pseudo-potencial de núcleo efetivo não relativístico. Os conjuntos de base [PS]-41G* e 6-31G* podem ser encontrados em <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>. Parâmetros

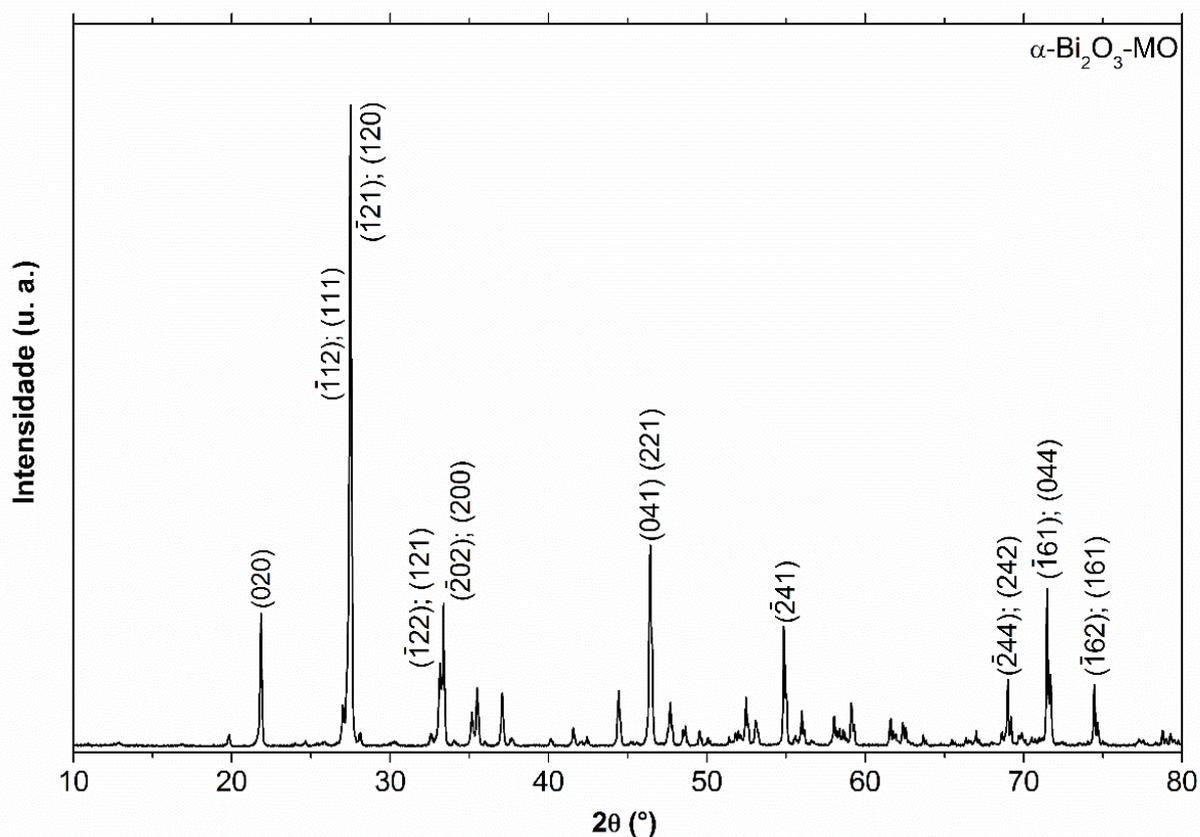
geométricos e posições internas foram otimizadas na pressão ambiente a na pressão de 2 MPa (opção EXTPRESS).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 Óxido de Bismuto (α - Bi_2O_3) – síntese e caracterizações iniciais

Inicialmente a técnica de DRX foi utilizada para obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra. Como pode ser visto na figura 10, não foram encontrados picos de fases secundárias na amostra, assim, foi possível indexar a fase monoclinica do Bi_2O_3 (α - Bi_2O_3) (PDF nº 71-2274).

Figura 10. Difratoograma de raios X obtido para a amostra α - Bi_2O_3 -MO



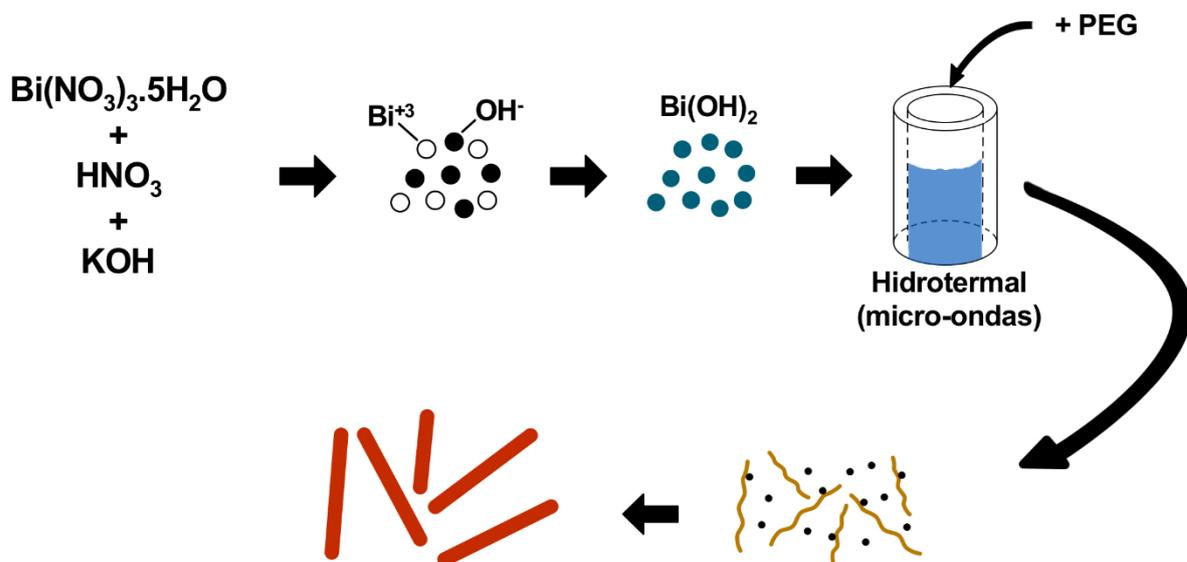
Fonte: a autora

Estudos recentes sobre o crescimento de estruturas de α - Bi_2O_3 mostram que a formação destes cristais ocorre por cristalização, dissolução e recristalização. O

crescimento dos cristais de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ inicia com o KOH fornecendo íons OH^- para a solução que contém sais de bismuto formando pontes entre os grupos Bi-O-Bi e os grupos hidroxila OH^- em solução, favorecendo a formação do $\text{Bi}(\text{OH})_3$. O $\text{Bi}(\text{OH})_3$ se dissolve durante o processo hidrotermal para formar grupos Bi^{3+} e OH^- e por fim, o Bi_2O_3 é formado^{5; 29}.

Neste processo o PEG-300 atua na orientação de crescimento. Como um surfactante não-íonico, o PEG possui grupos hidrofóbicos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ e $-\text{O}-$ hidrófilos, sendo que este último pode se coordenar com os íons metálicos^{58; 59}. A grande quantidade de oxigênios ativos nas cadeias de PEG resulta na forte interação entre as cadeias de PEG e os íons metálicos. Dessa forma, a cadeia do PEG funciona como um molde na organização dos átomos de metal. A adsorção do PEG na superfície do Bi_2O_3 abranda a taxa de crescimento em determinadas direções, levando ao crescimento anisotrópico dos cristais^{60; 61; 62}. A figura 11 traz uma representação da função do PEG-300 na síntese.

Figura 11 Diagrama da síntese, ilustrando a função do PEG na formação das agulhas



Fonte: a autora

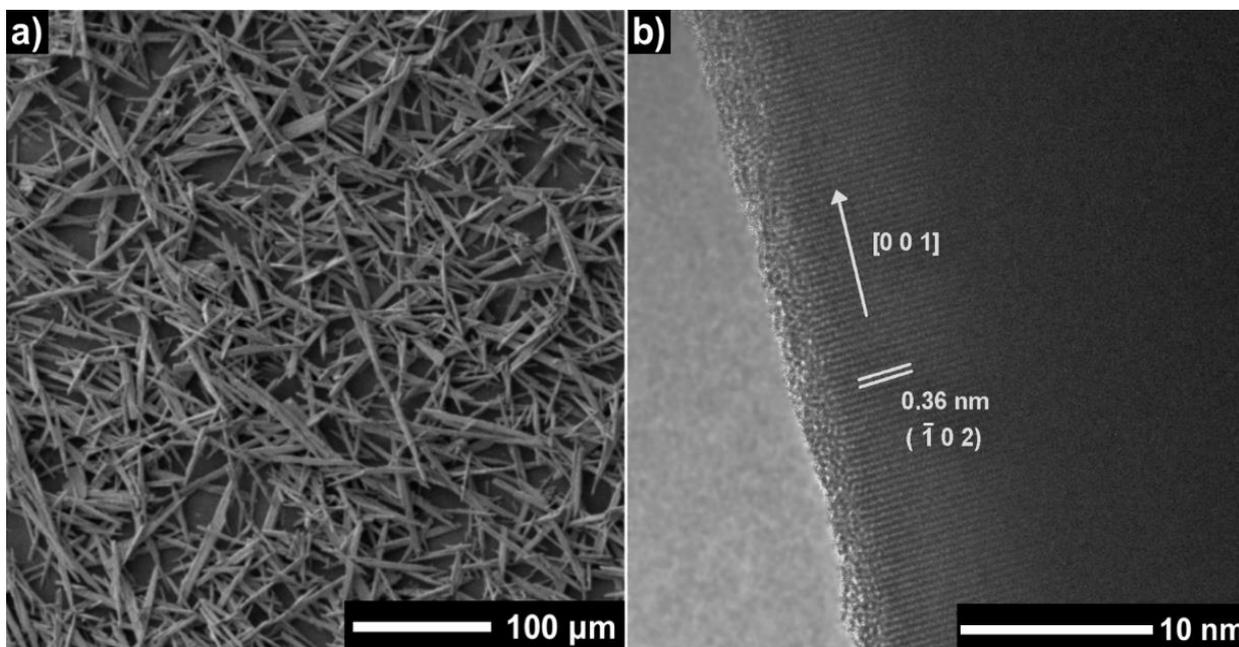
Quando a radiação micro-ondas é utilizada como fonte de calor para o processo hidrotermal, ela interage com o dipolo permanente da fase líquida conduzindo a uma vibração sobre as partículas ou moléculas carregadas, o que resulta em um aquecimento rápido e homogêneo que promove a rápida dissociação da forma $\text{Bi}(\text{OH})_3$ em Bi^{3+} e OH^- . A dissociação ocorre rapidamente, pois o aquecimento promovido pela vibração das partículas ou moléculas leva a ruptura das ligações de H, acelerando a desidratação, o que contribui para a rápida transformação do $\text{Bi}(\text{OH})_3$ em Bi_2O_3 . A radiação micro-ondas também acelera as partículas sólidas, induzindo a uma eficaz coalescência no ponto de colisão^{29; 30; 63; 64}.

Como a reação ocorreu em um sistema homogêneo, os hábitos de crescimento do cristal podem ser incorporados⁵. O $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtido no presente trabalho, pertence a estrutura monoclinica com grupo espacial P 21/c que é um cristal polar. Em um material polar, o cristal tende a crescer preferencialmente sobre a superfície terminal polar devido ao efeito de carga da superfície e assim os cristais se formam naturalmente. Nos cristais $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, o plano (001) é indicado como a superfície polar de modo que o cristal $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ aparece frequentemente em forma de agulha ao longo da direção [001]^{5; 14}.

Por meio da imagem MEV-FEG da figura 12 (a), é possível verificar que as partículas da amostra $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ apresentam morfologia de agulhas. A partir da imagem de MET-AR obtida (fig 12 b), observa-se que as distâncias interplanares dos planos cristalinos na direção de crescimento têm o valor de 0,36 nm, os quais são referentes ao plano $(\bar{1}02)$. Pela imagem é possível verificar que esses planos fazem um ângulo de 90° com a direção de crescimento. Logo, como o plano $(\bar{1}02)$ faz um ângulo de 90° com a direção [001], pode-se afirmar que essa é a direção de crescimento das agulhas. Estes resultados estão totalmente de acordo com os

resultados da literatura^{5; 14}.

Figura 12 Imagens de MEV-FEG e MET-AR obtidas para a amostra α -Bi₂O₃-MO



Fonte: a autora

4.1.2 Óxido de Bismuto (α -Bi₂O₃) – Influência do tratamento térmico assistido por pressão

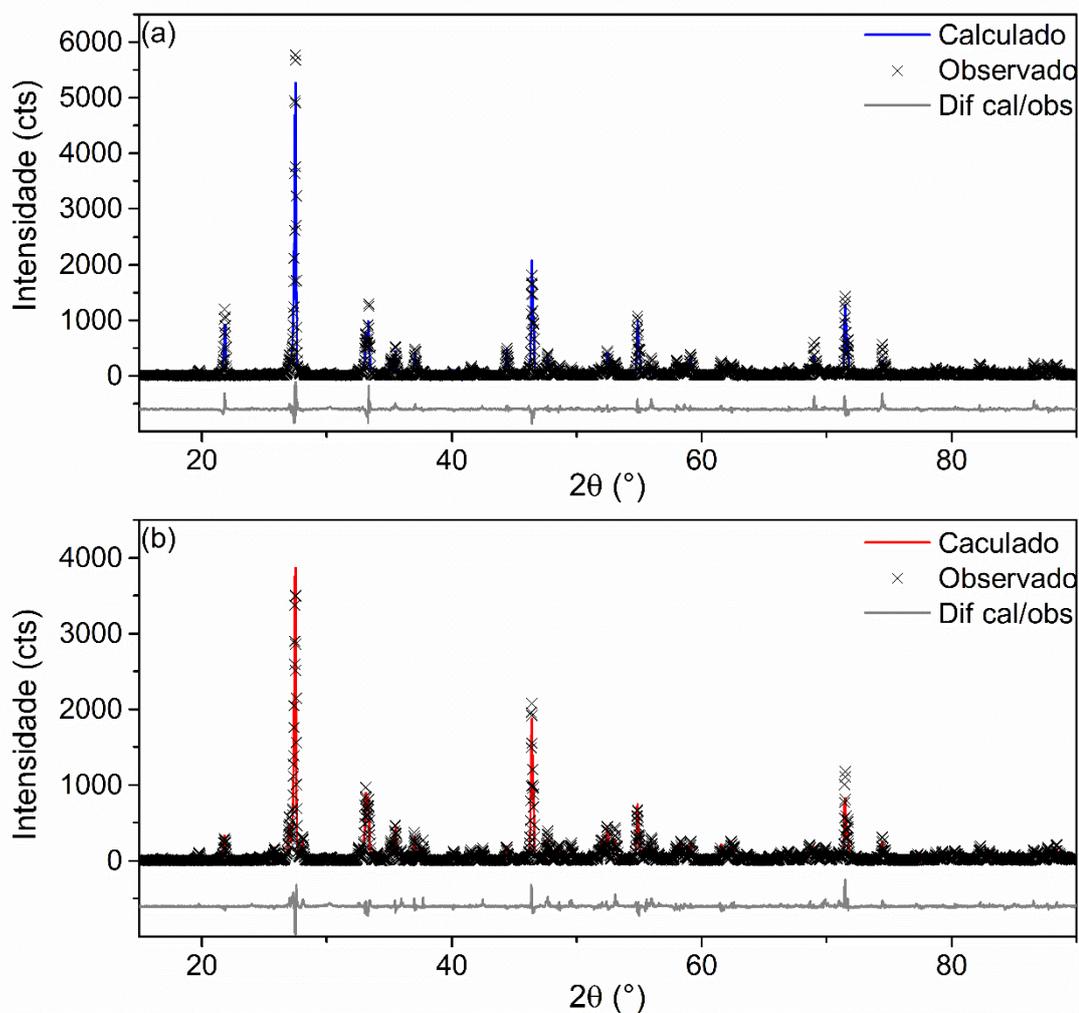
Para avaliar o efeito do TTAP sobre a amostra α -Bi₂O₃-MO, uma parte do pó foi levada para tratamento térmico adicional a 120°C sob 2 MPa de pressão por 48 horas em atmosfera de ar comprimido. A amostra tratada sob influência da pressão foi nomeada como α -Bi₂O₃-TTAP.

Os pós α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP foram caracterizados por DRX e os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld usando os Parâmetros Fundamentais implementados no programa Topas Academic V. 5.

As amostras α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP apresentaram a fase α -Bi₂O₃ pura, como comprovado pelos dados de difração de raios X e os gráficos do refinamento

peelo método de Rietveld para as duas amostras são mostrados na Figura 13 (a e b). Na Tabela 2 estão os valores dos parâmetros de rede e posições atômicas obtidos ao final dos refinamentos. São apresentados também os índices de qualidade de refinamento, e embora os valores para os critérios numéricos estejam um pouco elevados, é necessário, como reportado por Young⁶⁵ o uso de critérios gráficos e como pôde ser avaliado o ajuste gráfico foi adequado, indicando um adequado ajuste entre o padrão calculado e o observado.

Figura 13 Gráficos de Rietveld das amostras a) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e b) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$



Fonte: a autora

Tabela 2 Parâmetros estruturais refinados e os respectivos índices de qualidade de refinamento

<i>Grupo espacial P2₁/c</i>	
α -Bi ₂ O ₃ -MO	α -Bi ₂ O ₃ -TTAP
Parâmetros de rede	
a = 5,8480(6) Å	a = 5,8484(3) Å
b = 8,1690(10) Å	b = 8,1687(5) Å
c = 7,5131(8) Å	c = 7,5133(4) Å
$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
$\beta = 112,970(7)^\circ$	$\beta = 112,992(4)^\circ$
Volume: 330,46 Å ³	Volume: 330,42 Å ³
Posições atômicas	
Sítio Bi1	Sítio Bi2
x = 0,5244(8)	x = 0,0410(7)
y = 0,18332(17)	y = 0,04082(18)
z = 0,3573(6)	z = 0,7799(8)
Beq* = 0,40(4) Å ²	Beq* = 0,92(4) Å ²
Sítio O1	Sítio O2
x = 0,818(9)	x = 0,260(3)
y = 0,303(2)	y = 0,044(3)
z = 0,768 (10)	z = 0,133(10)
Sítio O3	
x = 0,294(9)	
y = 0,033(3)	
z = 0,448(9)	
Índices de refinamento	
R _{Bragg} = 7,35 %	R _{Bragg} = 8,00 %
R _{wp} = 22,60 %	R _{wp} = 22,52 %
R _{exp} = 11,99 %	R _{exp} = 12,25 %
S = 1,88	S = 1,84
Tamanho de cristalito (nm)	
137(5)	117(4)

*Beq = fator de temperatura. Obs: os fatores de deslocamento atômico para os átomos de oxigênio foram mantidos fixos, seguindo os valores apresentados pelo trabalho de Malmros
 Fonte: a autora

Comparando os resultados encontrados para as duas amostras, o que se observa é uma pequena variação nas posições atômicas, principalmente para os sítios do oxigênio, provavelmente devido ao método de síntese para a amostra α -Bi₂O₃-MO. Os parâmetros de rede praticamente não se alteraram com a utilização do TTAP na amostra, e conseqüentemente os valores para o volume de célula unitária não se alteraram de uma amostra para outra. Outro parâmetro que praticamente não

variou foi o tamanho de cristalito do material, já que apresentou a mesma ordem de grandeza. Os valores para tamanho de cristalito foram calculados por meio de uma macro implementada no programa Topas Academic V. 5⁵³, a qual leva em consideração a intensidade integrada do pico para determinar o valor médio para tamanho de cristalito.

Ao final dos refinamentos, foram gerados os arquivos CIF's (apêndice A) para cada amostra para que fosse possível realizar simulações da estrutura do material. Por meio destes arquivos e utilizando o programa Diamond V. 3.2⁶⁶ e foi possível simular a coordenação dos átomos de Bi-O e verificar que ocorreram mudanças nas distâncias relativas entre os átomos comparando as amostras α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP (Tabela 3), embora a coordenação dos poliedros tenha sido preservada. Com isso, os ângulos relativos entre os clusters [BiO₆] – [BiO₆] apresentaram maior valor em α -Bi₂O₃-TTAP como pode ser visto na Figura 14 (a e b).

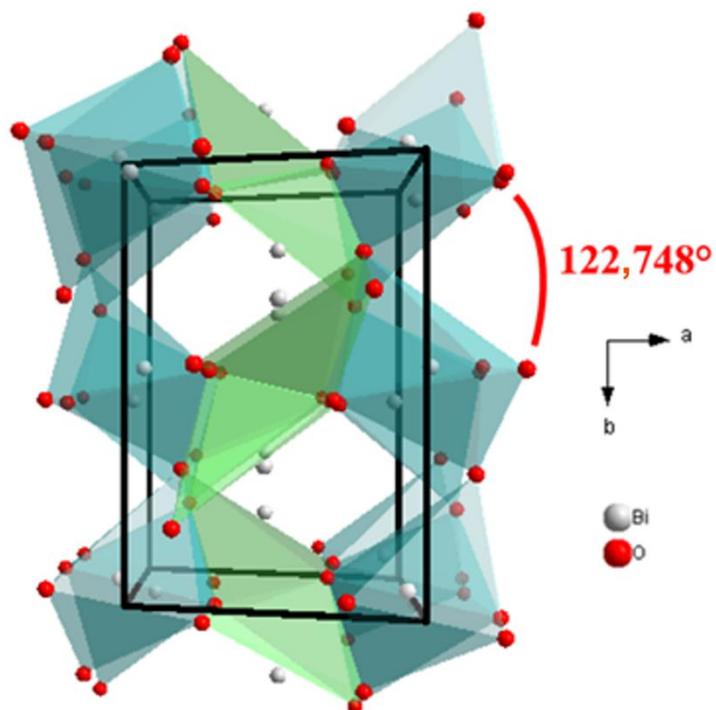
Tabela 3 Distâncias interatômicas (Å) a) α -Bi₂O₃, b) α -Bi₂O₃-MO e c) α -Bi₂O₃-TTAP.

α - Bi ₂ O ₃ ²¹			α - Bi ₂ O ₃ – MO			α - Bi ₂ O ₃ – TTAP		
B1	O1	2,636(20)	B1	O1	3,05(6)	B1	O1	2,93(5)
	O1	2,21(3)		O1	2,08(7)		O1	2,15(6)
	O2	2,17(3)		O2	2,12(4)		O2	1,96(4)
	O2	3,24(3)		O2	3,19(3)		O2	3,29(3)
	O3	2,55(3)		O3	2,12(6)		O3	2,36(5)
	O3	2,07(2)		O3	2,28(4)		O3	1,90(3)
B2	O1	2,53(2)	B2	O1	2,49(3)	B2	O1	2,43(3)
	O1	2,22(2)		O1	2,19(4)		O1	2,22(3)
	O2	2,48(3)		O2	2,45(7)		O2	2,74(5)
	O2	2,14(3)		O2	2,21(5)		O2	2,07(6)
	O3	2,80(3)		O3	3,36(7)		O3	3,08(6)
	O3	2,290(18)		O3	2,12(4)		O3	2,45(4)

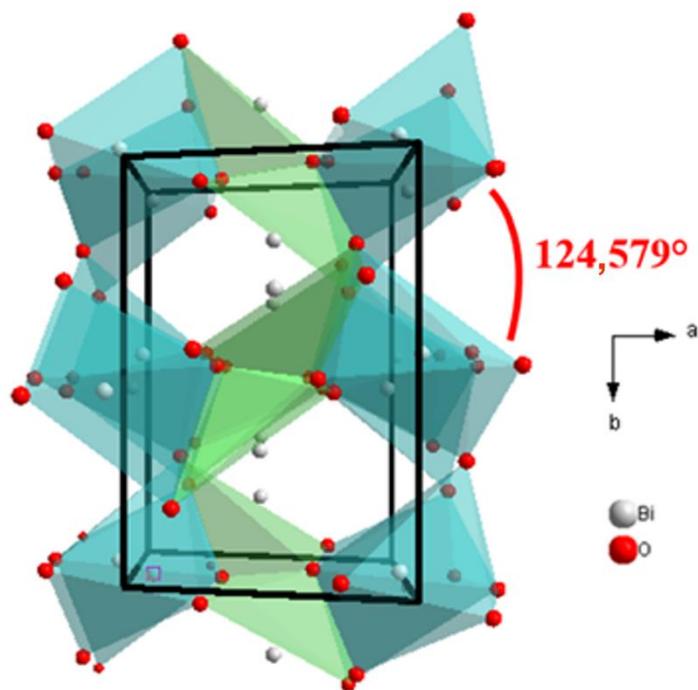
Fonte: a autora

Figura 14 Poliedros de coordenação obtidos para as estruturas a) α - Bi_2O_3 -MO e b) α - Bi_2O_3 -TTAP

a)



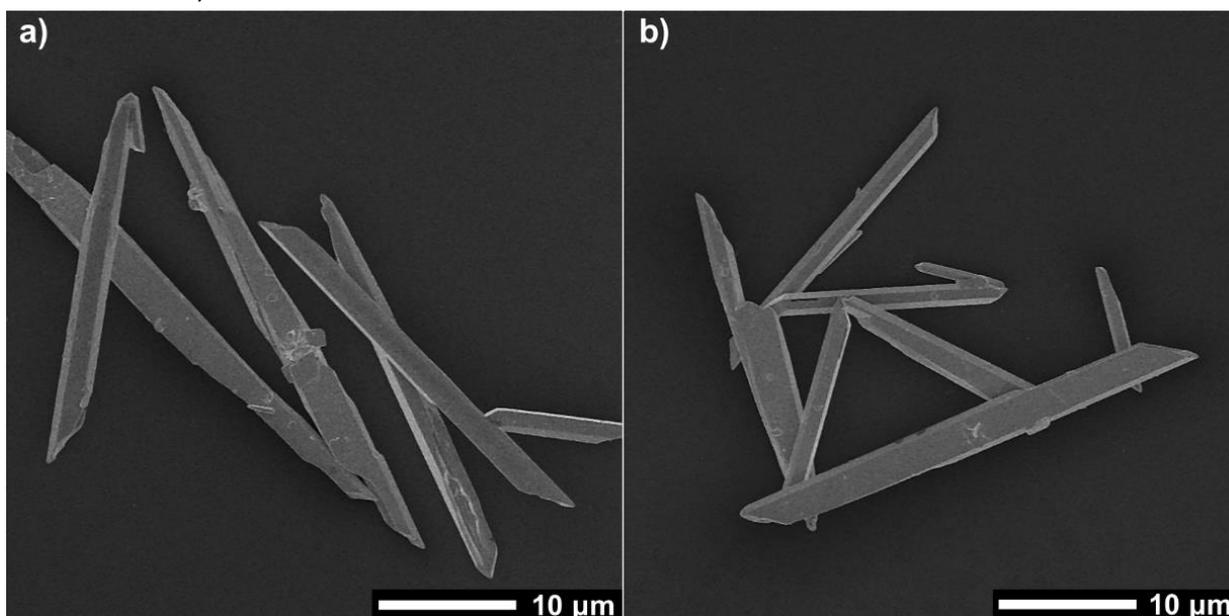
b)



Fonte: a autora

A figura 15 ilustra as características morfológicas das amostras $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ analisadas por FEG-SEM. Uma análise morfológica superficial revela que o TTAP não causou nenhuma alteração morfológica aparente.

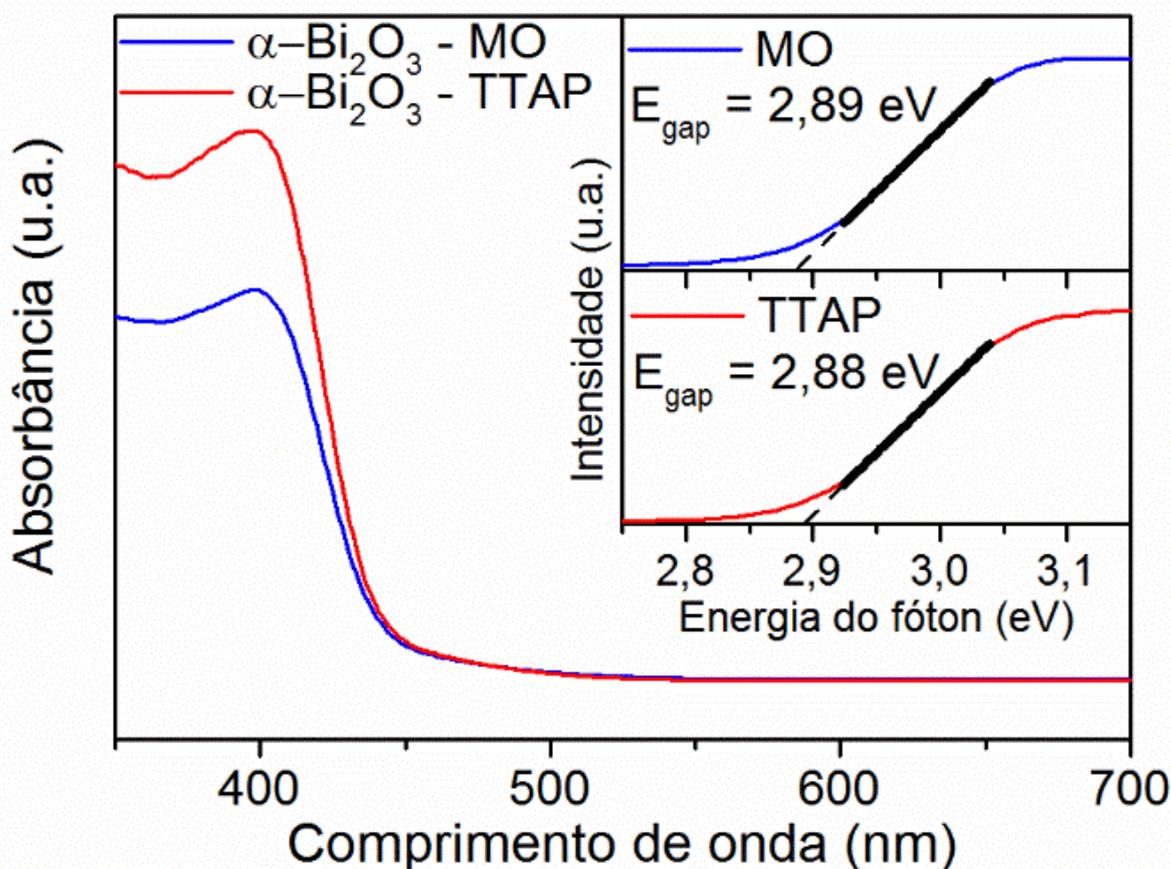
Figura 15 Imagens de MEV-FEG obtidas para as amostras a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$



Fonte: a autora

A espectroscopia de absorção na região do UV-vis foi usada para estudar as propriedades ópticas das amostras $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$. A figura 16 ilustra os espectros de absorção na região do UV-vis das amostras (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ e a estimativa do gap óptico (E_g) para as transições diretas interbandas, obtidas através do método de Kubelka-Munk.⁵⁵ Onde é possível observar que as energias de E_{gap} calculadas foram de 2,89 eV para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e de 2,88 eV para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$. As energias E_{gap} estão de acordo com os valores relatados na literatura para microcristais de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2,8 eV).

Figura 16 Espectros de absorção UV-vis e estimativa do gap óptico das amostras, linha azul: α -Bi₂O₃-MO e linha vermelha: α -Bi₂O₃-TTAP



Fonte: a autora

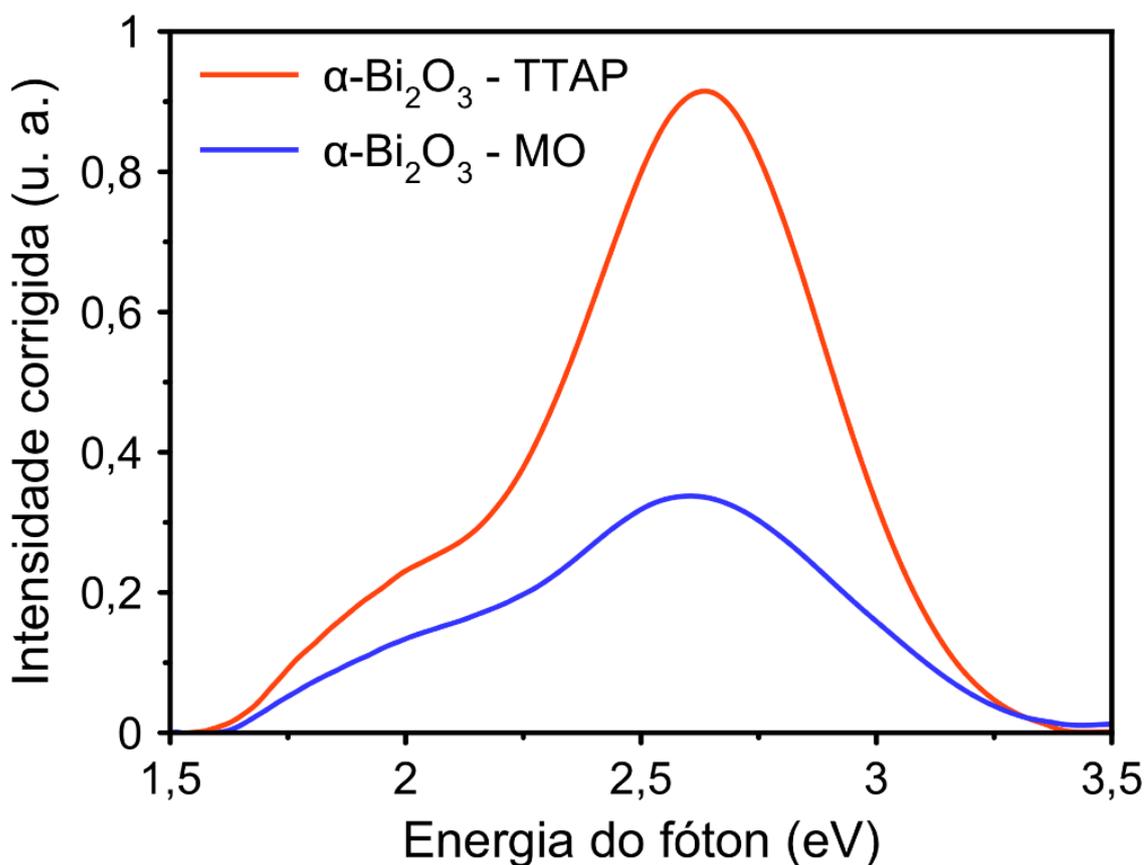
Medidas de fotoluminescência nas amostras α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP foram realizadas com um monocromador Thermo Jarrel Asch Monospec (27 cm) acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R955 utilizando um laser de Criptônio (Coherent Innova 200) operando a um comprimento de onda de 350 nm (3,51 eV).

A figura 17 é uma comparação da emissão fotoluminescente dos pós.

Tal como ilustrado na figura 17, os pós têm um máximo de emissão em torno de 2,6 eV e 2,7 eV (na região azul). Um aumento na intensidade da emissão no espectro PL foi observado após o tratamento com pressão. Os espectros de PL foram obtidos como uma função do comprimento de onda e foram convertidos a energia do

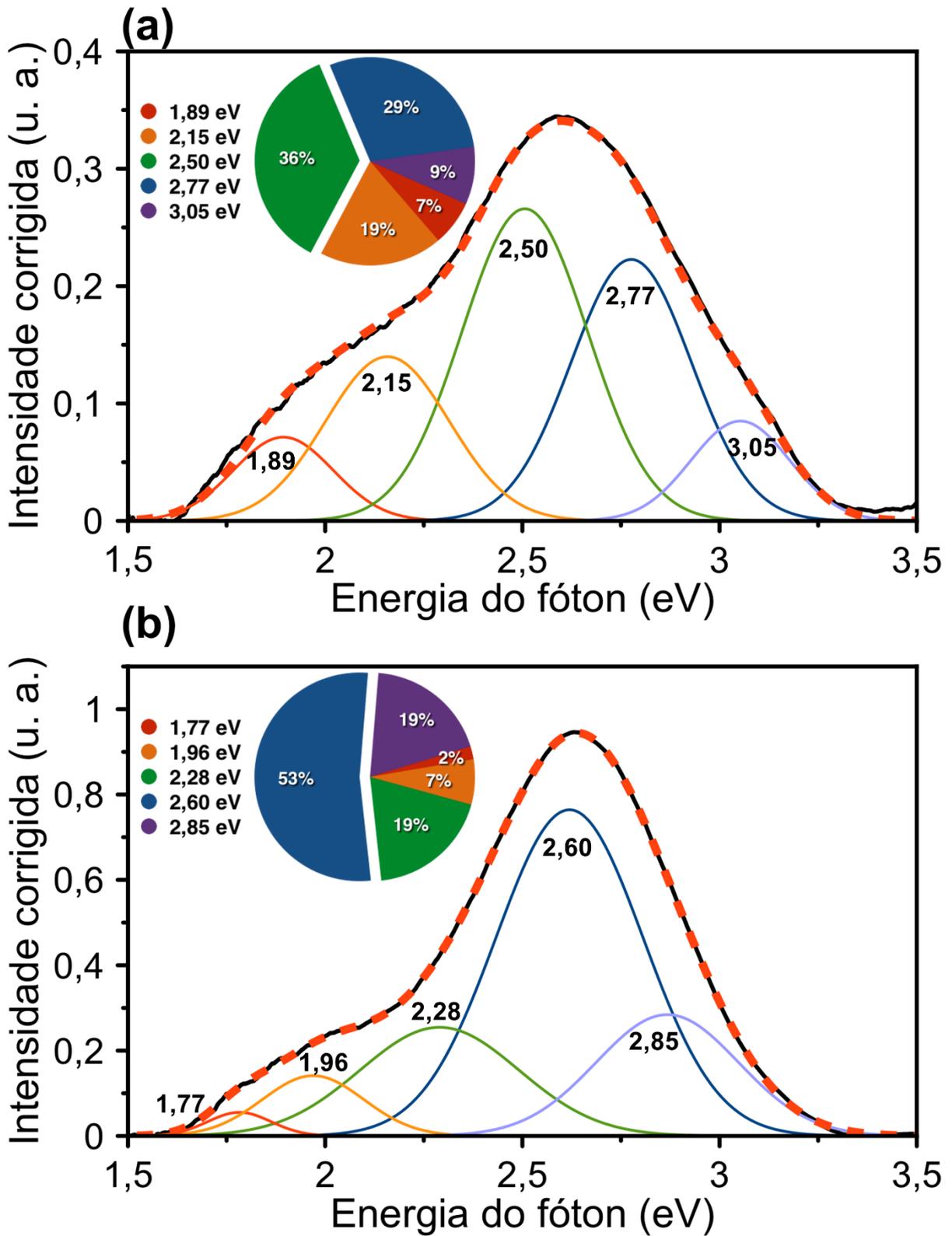
fóton (eV), e cada intensidade de PL foi multiplicado por λ^2 para obter a intensidade corrigida.^{67: 68} Com a intenção de obter informações sobre qual grupo de transições eletrônicas influenciam a resposta PL, a deconvolução das bandas foi realizada (Figura 18). As deconvoluções foram realizadas utilizando o programa PeakFit, versão 4.05⁶⁹. A função de Gauss foi usada para ajustar as bandas PL revelando a posição dos picos e suas áreas correspondentes. Na figura 18, é possível observar as porcentagens correspondentes a cada emissão em relação a emissão total, sendo essa porcentagem calculada em função da área de cada emissão.

Figura 167 Comparação da emissão fotoluminescente, utilizando excitação de 3,51eV, das amostras $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$



Fonte: a autora

Figura 178 Deconvolução dos espectros PL para a) α -Bi₂O₃-MO e b) α -Bi₂O₃-TTAP



Fonte: a autora

A emissão PL em ambas as amostras é composta por cinco componentes entre 3,05 eV (roxo) e 1,77 eV (vermelho) sendo as emissões em 3,05; 2,77; 2,50; 2,15 e 1,89 eV observadas para α -Bi₂O₃-MO e as emissões 2,85; 2,60; 2,28; 1,96 e 1,77 eV para α -Bi₂O₃-TTAP.

As emissões de mais alta energia foram estimadas em 3,05 eV e 2,85 eV para α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP respectivamente (região roxo) e podem ser indexadas como relativas às transições diretas entre a banda de condução e a banda de valência, uma vez que as energias de *gap* das amostras estão estimadas em 2,89 e 2,88 eV, respectivamente. Este valor de E_{gap} é muito próximo ao valor que a maioria dos trabalhos da literatura descrevem para estruturas α -Bi₂O₃ (2,85 eV)^{6; 7; 8; 13; 70}. A emissão em 3,05 eV sugere que para α -Bi₂O₃-MO a energia E_{gap} real é ligeiramente maior do que a calculada por Kubelka-Munk, este desvio já foi observado por outros autores^{2; 6}. Conforme pode ser observado nas imagens da figura 18, o TTAP causa um aumento na contribuição da banda referente a recombinação de *gap* que passa de 9% (3,05 eV) no α -Bi₂O₃-MO para 19% (2,85 eV) em α -Bi₂O₃-TTAP.

Bismutos trivalentes em compostos inorgânicos exibem propriedades de PL, relacionadas com a sua configuração 6s². A luminescência dos íons Bi³⁺ aparece na região azul esverdeada do espectro e é atribuída principalmente as transições ³P₁ – ¹S₀ ou transições de transferência de carga entre os ligantes oxigênio e os íons Bi³⁺. Na amostra α -Bi₂O₃-MO as bandas relativas à emissão na região azul-esverdeada somam 65 % da emissão sendo 29% - 2,77 eV (azul) e 36% - 2,50 eV (verde). Para a amostra α -Bi₂O₃-TTAP observa-se um aumento para 72%, sendo que destes ocorre um aumento na contribuição da banda relativa ao componente azul (2,60 eV) para 53% e uma diminuição na contribuição do

componente verde (2,28 eV) para 19%.

As amostras também apresentam emissão PL na região de baixa energia, e, neste caso, o TTAP auxiliou na redução significativa na emissão da região relacionada com a emissão PL total. $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ tem 19 % da sua emissão a 2,15 eV e 7% a 1,89 eV, somando 26% da emissão total, enquanto $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ tem 7% da sua emissão a 1,96 eV e a 2% a 1,77 eV, que correspondem apenas a 9% da emissão total PL. A luminescência na faixa espectral de baixa energia é normalmente atribuída a transição $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ dos íons Bi^{2+} ; ^{7, 8; 70}. No entanto, trabalhos recentes² informam que a emissão na faixa espectral de baixa energia é atribuída aos defeitos estruturais de oxigênio (lacunas de oxigênio). Estes resultados estão de acordo com Wu e Lu⁷¹ que associaram a emissão PL nessa faixa espectral de lacunas de oxigênio e afirmaram que, quanto maior a intensidade de emissão nessa faixa espectral, maior a densidade de lacunas. Por conseguinte, a fim de determinar a causa da emissão PL nesta gama espectral, é necessário verificar a existência de íons Bi^{2+} na superfície do material. No presente trabalho, para se avaliar a presença ou ausência de íons Bi^{2+} nas amostras utilizou-se as técnicas de espectroscopia por Raman e XPS.

A espectroscopia Raman permite obter informações sobre a estimativa de ordem estrutural a média e a curta distância e pode ser utilizada para estimar as flutuações do cristal e o arranjo atômico local. Medições de espectroscopia Raman (figura 19) foram realizadas nas amostras, como uma técnica adicional para auxiliar na investigação do comportamento de mudanças de simetria que podem ter sido provocadas pelo TTAP.

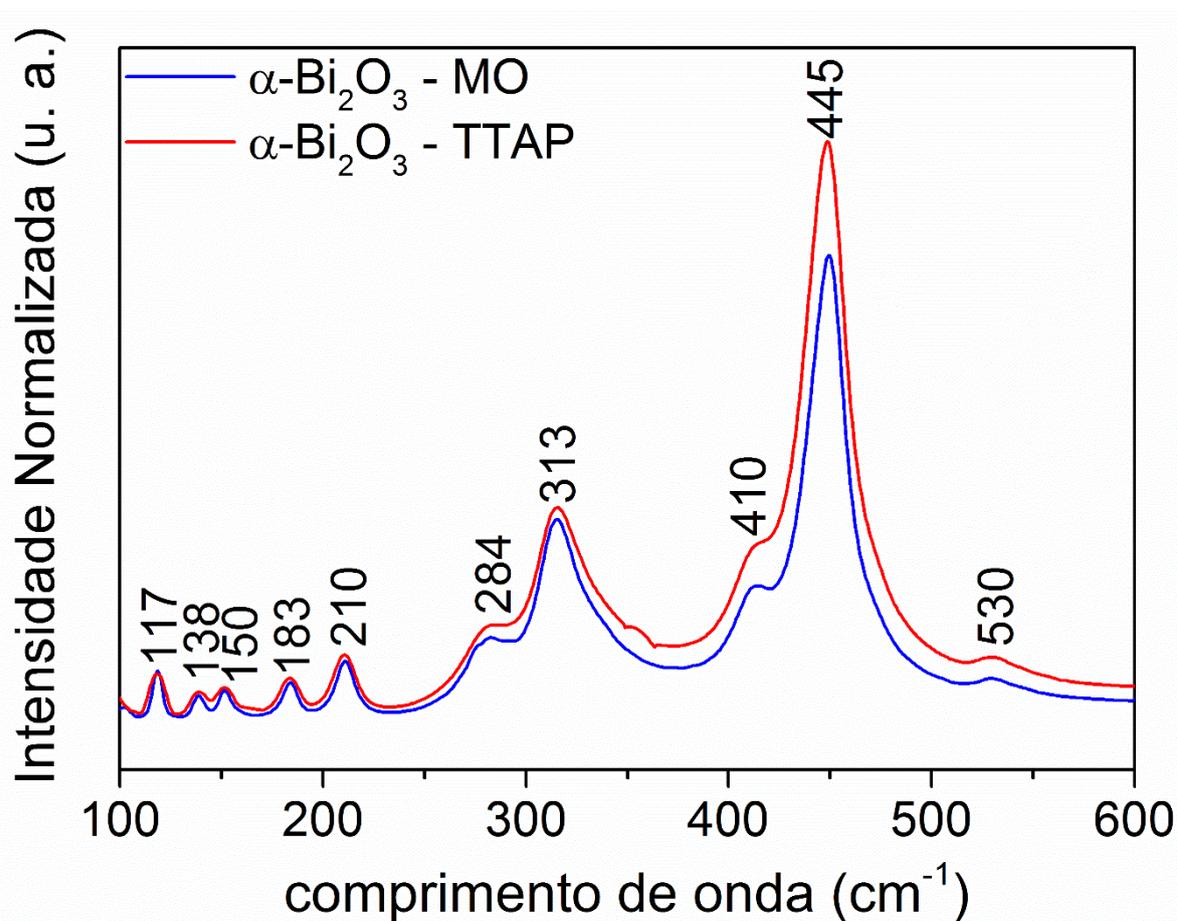
As características Raman do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ são bem conhecidas e discutidas na literatura⁷². Para a estrutura monoclínica do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que pertence ao grupo espacial

P21/c, com quatro unidades de fórmula ou vinte átomos por célula unitária, as análises preveem trinta modos Raman ativos ($15A_g + 15B_g$), porém, apenas uma fração desses modos é geralmente observado². Nos espectros da figura, tem-se dez bandas Raman proeminentes para ambos os materiais em 117, 138, 150, 183, 210, 284, 313, 410, 445 e 530 cm^{-1} que estão de acordo com as bandas encontradas na literatura para o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. A banda em 117 cm^{-1} é atribuída aos modos de vibração do bismuto. As bandas em 138 e 150 cm^{-1} são atribuídas ao espalhamento Bi-O. As demais bandas observadas estão relacionadas com as vibrações de oxigênio^{2,6}. Nota-se que as bandas relacionadas aos modos vibracionais do oxigênio são mais amplas que as demais, demonstrando a forte anarmonicidade de modos O. Um resumo das bandas Raman e suas atribuições vistas nesse trabalho podem ser observadas na tabela 04. Não foram observadas bandas que demonstrem a existência de outra fase de Bi_2O_3 nem de espécies Bi^{2+} .

Na análise dos espectros verifica-se que na faixa de baixa frequência Raman, não são observadas alterações espectrais na comparação das amostras. Por outro lado, para os modos com frequência acima de 284 cm^{-1} existe um aumento na intensidade do espectro da amostra $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$. O efeito da mudança de intensidade do espectro, já foi observado em outros materiais. Exemplo disso é a alteração na intensidade dos espectros Raman que foi observada para materiais a base de perovskita, CaTiO_3 ⁷³ e em cubos irregulares $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{TiO}_3$ ⁶³ ambos obtidos pelo método MO. Em ambos os estudos, os autores demonstraram que uma mudança nos ângulos entre os clusters promove variações na intensidade dos espectros de Raman, que foram atribuídas a alterações na densidade eletrônica média do cristal, e podem modificar as propriedades de PL. Além disso, estes autores utilizaram DRX e refinamentos pelo método de Rietveld para medir os ângulos entre os clusters das

amostras. No presente trabalho, o aumento em intensidade de Raman nos espectros foi causado por um aumento na densidade eletrônica média, que foi promovida pela mudança nos ângulos entre os clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$. Por conseguinte, o aumento da intensidade dos espectros de Raman observado em $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ é explicado por uma desordem estrutural causada pelo aumento dos ângulos relativos entre os clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$. Os resultados de três estudos experimentais e teóricos sobre as propriedades estruturais do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sob altas pressões, também demonstraram que a pressão promove uma distorção em clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$, confirmando os resultados apresentados neste trabalho^{22; 74; 75}.

Figura 19 Espectros Raman obtidos para as amostras, linha azul: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e linha vermelha: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$



Fonte: a autora

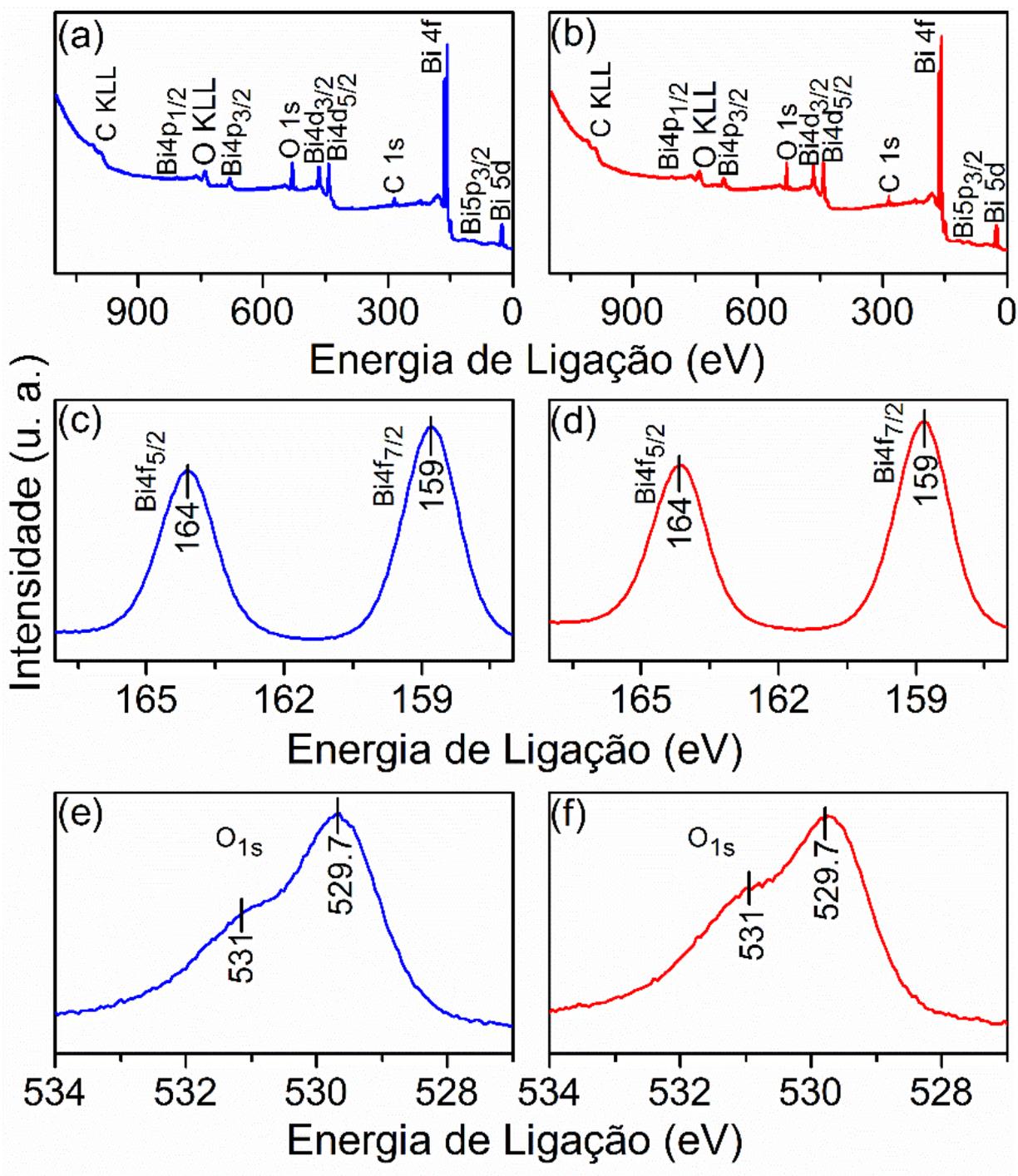
Tabela 4 Resumo dos espalhamentos Raman observados e suas atribuições

Bandas Raman (nm)	Atribuição
117	Modos de vibração do bismuto
138	Espalhamento Bi-O
150	Espalhamento Bi-O
183	Vibrações do oxigênio
210	Vibrações do oxigênio
284	Vibrações do oxigênio
313	Vibrações do oxigênio
410	Vibrações do oxigênio
445	Vibrações do oxigênio
530	Vibrações do oxigênio

Fonte: a autora

Para explorar ainda mais os estados químicos dos elementos, as amostras α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP foram caracterizadas por XPS. As figuras 20 (a e b) retratam os espectros XPS obtidos para α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP respectivamente. As figuras 20 (c e d) retratam os níveis Bi4f das amostras e por fim, as figuras 20 (e e f) retratam os níveis O1s obtidos. A deconvolução dos espectros pode ser observada no apêndice B.

Figura 18 Espectros de XPS totais obtidos para as amostras (a) α - Bi_2O_3 -MO e (b) α - Bi_2O_3 -TTAP. Espectros de XPS dos níveis $\text{Bi}4f_{7/2}$ e $\text{Bi}4f_{5/2}$ para (c) α - Bi_2O_3 -MO e (d) α - Bi_2O_3 -TTAP. Espectros de XPS dos níveis $\text{O}1s$ para (e) α - Bi_2O_3 -MO e (f) α - Bi_2O_3 -TTAP



Fonte: a autora

Pode-se observar que a superfície de ambas amostras é constituída por Bi_2O_3 . Os picos de carbono observados nos espectros (figura 20 (a e b) podem ser atribuídos a contaminação por exposição a atmosfera⁷⁶. Nas imagens c e d da figura 20,

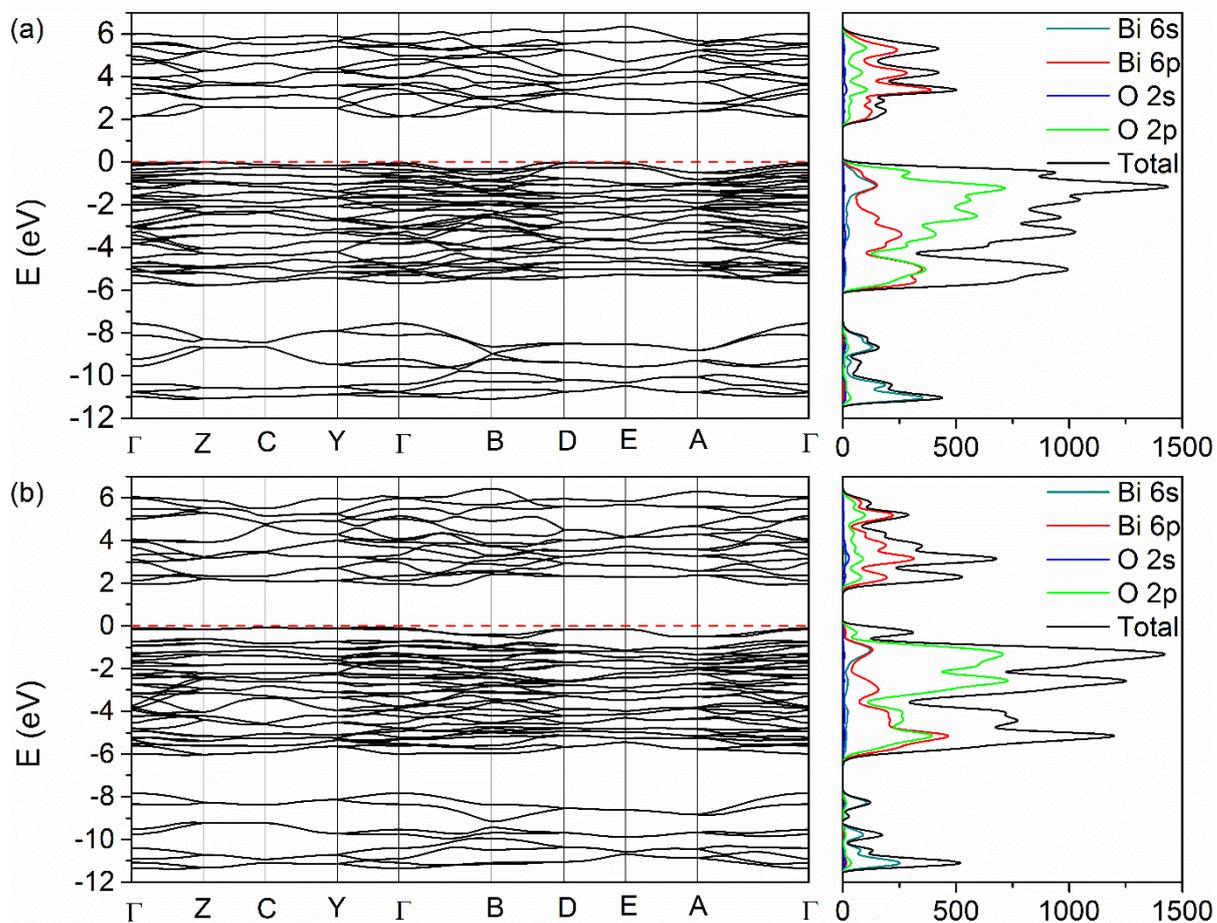
pode-se observar que ambas amostras mostram divisão spin órbita para $\text{Bi}4f_{7/2}$ e $\text{Bi}4f_{5/2}$ puros nas energias de ligação de 159 e 164 eV respectivamente, o que é uma característica do Bi^{3+} em $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ⁴⁹. Os perfis de XPS correspondentes aos níveis O1s (figura 20 (e e f)) mostram pico dominante em 529 eV, característico do oxigênio no Bi_2O_3 (oxigênio estrutural). Este pico é para ambas amostras acompanhado por um ombro em 531 eV atribuído aos oxigênios de superfície, presentes como grupos hidroxila (OH^-)^{49; 77}, como pode ser visto na figura 20 (c e d). As espécies hidroxila podem provir do contato da amostra com o ar ou podem ter sido adsorvidas durante a síntese que ocorre em meio básico.

É importante ressaltar que os resultados das espectroscopias de Raman e de XPS não detectaram qualquer sinal da existência da formação de uma segunda fase e nem de íons Bi^{2+} nas amostras. Estes resultados sugerem que a emissão na região de baixa energia ocorre devido às lacunas de oxigênio que formam estados doadores, sendo que estas emissões PL compreendem várias emissões dos estados doadores formados para a banda de valência³. Os estados doadores formados pelas lacunas de oxigênio podem ou não conter centros de bismuto em outros estados de oxidação, incluindo Bi^{2+} , que podem emitir PL na região espectral do vermelho até a região azul⁷⁸. O presente trabalho mostra que a emissão na região de baixa energia (inferior a cerca de 2,1 eV) pode ser atribuída a lacunas de oxigênio que foram reduzidas de forma coerente após o TTAP. Estes resultados estão de acordo com resultados da literatura que relacionam a emissão PL nesta região com defeitos de oxigênio e diferentes estados de oxidação de bismuto^{2; 6; 10}. No entanto, os resultados de XPS apresentados no trabalho de Vila⁶ mostraram a presença do Bi^{+2} na superfície da amostra, enquanto no presente trabalho resultados de Raman e XPS não mostraram nenhum sinal de Bi^{+2} .

As estruturas de banda calculadas para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (*bulk*) ao longo das linhas de simetria adequadas da rede de Bravais C2/m (monoclínica) a densidade de estados (DOS) total e projetada nos orbitais atômicos mais relevantes para as duas amostras de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estão mostradas na Figura 21. Os cálculos teóricos mostram para estrutura de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ que o máximo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) estão localizados nos pontos k Z e próximos à Γ (na realidade na linha entre Γ e Y, mas próximo à Γ). O *band gap* é 2,149 eV, que é próximo ao *band gap* direto em Γ de 2,194 eV. A estrutura de banda para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ também apresenta um *gap* indireto de 1,919 eV a partir da proximidade de Γ para um ponto entre os pontos k Γ e B e próximo ao *gap* direto em Γ de 2,059 eV.

Sabe-se que os potenciais de densidade da aproximação de densidade local (LDA) e da aproximação de gradiente generalizado (GGA) geralmente subestimam os *band gaps* para semicondutores. Considerando estes fatos, os resultados calculados neste trabalho estão em boa concordância com o *band gap* indireto de 2,45 eV na pressão ambiente calculado usando o método GGA-PBE⁷⁹, com o valor experimental de 2,5 eV⁸⁰ e ainda com o valor experimental de 2,88-2,89 eV encontrado neste trabalho. Os cálculos teóricos previram para ambas as estruturas de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ que o topo de BV é derivado principalmente a partir de O 2p e em menor medida dos estados Bi 6p e 6s, sugerindo uma leve hibridização dos orbitais Bi 6p e Bi 6s, enquanto que na base de BC Bi 6p prevalece sobre a contribuição dos estados O 2p. Portanto, o fotoelétron se transfere principalmente de O 2p e Bi 6s-6p no topo de BV para Bi 6p na base de BC. A diminuição da energia do *band gap* de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ é devido ao aumento da energia de Fermi e à uma leve diminuição do seu mínimo na BC.

Figura 19 Estruturas de banda eletrônica e densidade eletrônica parcial dos estados para (a) α -Bi₂O₃-MO e (b) α -Bi₂O₃-TTAP. O topo da banda de valência está ajustada em 0 no eixo vertical



Fonte: a autora

Ao comparar a emissão PL das amostras α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP (Figura 16), a α -Bi₂O₃-TTAP mostrou um aumento na intensidade de PL. O tratamento térmico assistido por pressão nas agulhas de α -Bi₂O₃-MO causou um aumento no ângulo entre os clusters [BiO₆] - [BiO₆], o qual promoveu um aumento da densidade eletrônica do material e que foi considerada a causa para o aumento na intensidade de emissão PL. Por outro lado, a contribuição das emissões PL na faixa de baixa energia para a emissão total PL é consideravelmente maior em α -Bi₂O₃-MO do que em α -Bi₂O₃-TTAP, isto se deve principalmente ao fato da amostra α -Bi₂O₃-TTAP ter sido submetida ao tratamento térmico assistido por pressão sob uma

atmosfera de ar comprimido (rico em oxigênio). Por conseguinte, quando a pressão de oxigênio é mais elevada verifica-se uma redução na formação de lacunas de oxigênio.

Os resultados teóricos mostraram que os estados O 2p têm um papel importante nas transferências dos fotoelétrons em ambas as amostras. Para tanto $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$, tem o topo da BV composta principalmente por estados O 2p, que são predominantemente influenciados por alterações nos átomos de oxigênio axial dos octaedros $[\text{BiO}_6]$. Os átomos de oxigênio axial estão diretamente envolvidos na angulação entre os *clusters* $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$ que aumentou em $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ em comparação com $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$. Os Refinamentos Rietveld mostraram o aumento dos ângulos de *cluster* da amostra $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$ (Figura 14). Além disso, a mudança no ângulo do *cluster* pode diretamente alterar a polarização dos estados O 2p, e, conseqüentemente, a sua interação com os estados Bi 6p. Como resultado, a variação no ângulo entre os *clusters* $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$ promove um aumento na densidade eletrônica do cristal e o aumento da intensidade PL. Estes resultados estão de acordo com os resultados de espectroscopia Raman (Figura 19), que mostram um aumento da densidade eletrônica da amostra $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$.

5 CONCLUSÕES

Com o emprego do método HAM foi possível obter o α - Bi_2O_3 com morfologia acicular, empregando um curto espaço de tempo (30 minutos), bem como uma temperatura de reação muito baixa (80°C), quando comparado ao método hidrotérmico.

O tratamento térmico assistido por pressão empregado nas agulhas de α - Bi_2O_3 -MO causou uma desordem intrínseca caracterizada por um aumento no ângulo entre os clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$. Este aumento angular promoveu um aumento significativo na densidade eletrônica do material, a qual foi considerada a causa para o aumento da intensidade da emissão PL. Por conseguinte, a origem da estrutura com maior densidade eletrônica e o aumento da intensidade da emissão PL são devidos à distorção estrutural relacionada com os clusters $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$. Além disso, as emissões PL na região de baixa energia (abaixo de cerca de 2,1 eV) podem ser atribuídas a defeitos de oxigênio (lacunas de oxigênio, que formam estados doadores), estas emissões PL compreendem os estados de defeito de emissões de banda de valência.

Os resultados dos cálculos teóricos estão em boa concordância com os resultados experimentais. Os cálculos teóricos mostraram que os estados O $2p$ tem um papel importante nas propriedades PL das amostras. A mudança no ângulo entre os *clusters* $[\text{BiO}_6]$ - $[\text{BiO}_6]$ altera a polarização dos estados O $2p$, alterando a densidade eletrônica dos cristais.

6. TRABALHOS FUTUROS

Através dos resultados obtidos na realização deste trabalho, assim como o conhecimento adquirido no desenvolvimento do estudo, pode-se sugerir os seguintes trabalhos a serem desenvolvidos.

- Realizar tratamentos térmicos na amostra de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nas mesmas condições do TTAP, sem o auxílio da pressão. Comparar os resultados de PL com as amostras com TTAP, para avaliar a influência da temperatura.
- Caracterizar o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na forma de filme fino e, *bulk*.
- Para um conhecimento mais abrangente da técnica, testar outros materiais óxidos diante do TTAP. Podendo assim avaliar se o efeito observado é isolado ou se há uma tendência.

REFERÊNCIAS

- 1 GOU, X.; LI, R.; WANG, G.; CHEN, Z.; WEXLER, Z. Room-temperature solution synthesis of Bi₂O₃ nanowires for gas sensing application. **Nanotechnology**, v. 20, n. 49, p. 495501, 2009. doi:10.1088/0957-4484/20/49/99501.
- 2 VILA, M.; DIAZ-GUERRA, C.; PIQUERAS, J. Luminescence and Raman study of alpha-Bi₂O₃ ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 1, p. 559-564, 2012.
- 3 HO, C. H.; CHAN, C. H.; HUANG, Y. S.; TIEN, L. C.; CHAO, L. C. The study of optical band edge property of bismuth oxide nanowires alpha-Bi₂O₃. **Optics Express**, v. 21, n. 10, p. 11965-11972, 2013.
- 4 ISMAIL, R. A.; FADHIL, F. A. Effect of electric field on the properties of bismuth oxide nanoparticles prepared by laser ablation in water. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 3, p. 1435-1440, 2014.
- 5 YANG, G. B.; LI, Y. X.; YIN, Q. R.; WANG, P. L.; CHENG, Y. B. Hydrothermal synthesis of bismuth oxide needles. **Materials Letters**, v. 55, n. 1/2, p. 46-49, 2002.
- 6 VILA, M.; DIAZ-GUERRA, C.; PIQUERAS, J. Alpha-Bi₂O₃ microcrystals and microrods: thermal synthesis, structural and luminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 548, p. 188-193, 2013.
- 7 WANG, Y.; ZHAO, J.; ZHOU, B.; ZHAO, X.; WANG, Z.; ZHU, Y. Three-dimensional hierarchical flowerlike microstructures of α -Bi₂O₃ constructed of decahedrons and rods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 592, p. 296-300, 2014.
- 8 XIONG, Y.; WU, M.; YE, J.; CHEN, Q. Synthesis and luminescence properties of hand-like alpha-Bi₂O₃ microcrystals. **Materials Letters**, v. 62, n. 8/9, p. 1165-1168, 2008.
- 9 BORDUN, O. M.; KUKHARSKII, I. I.; DMITRUK, V. V.; ANTONYUK, V. G.; SAVCHIN, V. P. Luminescence centers in alpha-Bi₂O₃ ceramics. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 75, n. 5, p. 681-684, 2008.
- 10 VILA, M.; DIAZ-GUERRA, C.; PIQUERAS, J.; LOPEZ-CONESA, L.; ESTRADA, S.; PEIRO, F. Growth, structure, luminescence and mechanical resonance of Bi₂O₃ nano- and microwires. **CrystEngComm**, v. 17, n. 1, p. 132-139, 2015.
- 11 BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SILVA, R. M. da; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v. 28, n. 6, p. 942-947, 2013.
- 12 SEQUINEL, T.; GARCIA, I. G.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, L. H.; LI, M. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 583, p. 488-491, 2014.

- 13 GE, M.; LI, Y. F.; LIU, L.; ZHOU, Z. CHEN, W. Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite microspheres: hydrothermal synthesis and photocatalytic performances. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5220-5225, 2011.
- 14 WU, Y. C.; CHAING, Y. C.; HUANG, C. Y.; WANG, S. F.; YANG, H. Y. Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. **Dyes and Pigments**, v. 98, n. 1, p. 25-30, 2013.
- 15 HUANG, L.; LI, G. S.; YAN, T. J.; ZHENG, J.; LI, L. P. Uncovering the structural stabilities of the functional bismuth containing oxides: a case study of alpha-Bi₂O₃ nanoparticles in aqueous solutions. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 197-203, 2011.
- 16 PEREIRA, A. L. J.; GOMIS, O.; SANS, J. A.; PELLICER-PORRES, J.; MANJON, F. J.; BELTRAN, A.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, P. MUNOZ, A. Pressure effects on the vibrational properties of alpha-Bi₂O₃: an experimental and theoretical study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 22, p. 225401/1-225401/15, 2014. doi:10.188/0953-8984/26/22/225401.
- 17 CABOT, A.; MARSAL, A.; ARBIOL, J.; MORANTE, J. R. Bi₂O₃ as a selective sensing material for NO detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 99, n. 1, p. 74-89, 2004.
- 18 SAMMES, N. M.; TOMPSETT, G. A.; NAFE, H.; ALDINGER, F. Bismuth based oxide electrolytes - Structure and ionic conductivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 10, p. 1801-1826, 1999.
- 19 HARWIG, H. A.; GERARDS, A. G. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 265-274, 1978.
- 20 SHUK, P.; WIEMHOFER, H. D.; GUTH, U.; GOPEL, W.; GREENBLATT, M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃. **Solid State Ionics**, v. 89, n. 3/4, p. 179-196, 1996.
- 21 MALMROS, G. The crystal structure of α -Bi₂O₃. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 24, p. 384-396, 1970.
- 22 PEREIRA, A. L. J.; ERRANDONEA, D.; BELTRÁN, A.; GRACIA, L.; GOMIS, O.; SANS, J. A.; GARCÍA-DOMENE, B.; MIQUEL-VEYRAT, A.; MANJÓN, F. J.; MUÑOZ, A.; POPESCU, C. Structural study of α -Bi₂O₃ under pressure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, n. 47, p. 475402, 2013. doi:1088/0953-8984/25/47/4754c.
- 23 SOOD, S.; UMAR, A.; MEHTA, S. K.; KANSAL, S. K. Alpha-Bi₂O₃ nanorods: an efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3355-3364, 2015.

- 24 KIM, H.; JIN, C.; PARK, S.; LEE, W. I.; CHIN, I. J.; LEE, C. Structure and optical properties of Bi₂S₃ and Bi₂O₃ nanostructures synthesized via thermal evaporation and thermal oxidation routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 215, p. 151-156, 2013.
- 25 DAVAR, F.; MOHAMMADIKISH, M.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; MASTERI-FARAHANI, M. Synthesis of micro-and nanosized PbS with different morphologies by the hydrothermal process. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8143-8148, 2014.
- 26 SUN, Q.; XIAO, F.; REN, S.; DONG, Z.; WANG, J.; SU, X. Hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods and their performance in the adsorption of Rhodamine B and the synthesis of adipic acid. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11447-11451, 2014.
- 27 LI, P.; LIU, Y.; GUO, Y.; SHI, X.; ZHU, G.; ZUO, H. Hydrothermal synthesis of YPO₄:Eu³⁺ hexagonal prisms microarchitectures: Tunable morphology, formation mechanism, and recovery luminescence properties. **Ceramics International**, v. 41, n. 5, p. 6620-6630, 2015.
- 28 XIAO, X.; HAO, R.; ZUO, X.; NAN, J.; LI, L.; ZHANG, W. Microwave-assisted synthesis of hierarchical Bi₇O₉I₃ microsheets for efficient photocatalytic degradation of bisphenol-A under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 293-300, 2012.
- 29 ZHANG, T.; HUANG, J.; ZHOU, S.; OUYANG, H.; CAO, L.; LI, A. Microwave hydrothermal synthesis and optical properties of flower-like Bi₂MoO₆ crystallites. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7391-7394, 2013.
- 30 YANG, Z.; FAN, H.; WANG, X.; LONG, C. Rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of Bi₁₂TiO₂₀ hierarchical architecture with enhanced visible-light photocatalytic activities. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 12, p. 1739-1744, 2013.
- 31 YAN, J.; SHEN, Y.; CAO, R.; LI, T. CdWO₄ nanorods: ultrafast synthesis via a PEG-1000 polymer-assisted enhanced microwave synthesis route and their photoluminescence property. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8081-8085, 2014.
- 32 ZHANG, J.; ZHAO, T.; WANG, B.; LI, L.; ZOU, L.; GAN, S. PEG-assisted hydrothermal synthesis and photoluminescence of CdMoO₄:Tb³⁺ green phosphor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 79, p. 14-22, 2015.
- 33 ADHYAPAK, P. V.; MESHARAM, S. P.; MULLA, I. S.; PARDESHI, S. K. AMALNERKAR, D. P. Controlled synthesis of zinc oxide nanoflowers by succinate-assisted hydrothermal route and their morphology-dependent photocatalytic performance. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 197-206, 2014.

34 RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4, p. 882-895, 1999.

35 NOGUEIRA, A. N.; KNAPP, G.; KRUG, F. J.; NOBREGA, J. de A. Digestão de amostras assistida por microondas. In: KRUG, F. J. **Métodos de preparação de amostras**: fundamentos sobre o preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar. Piracicaba: F. J. Krug, 2008. Cap. 5, p. 106-149.

36 ZHU, X. H.; HANG, Q. M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron**, v. 44, p. 21-44, 2013.

37 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA; UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (Brasil). D. P. Volanti; D. Keyson; J. A. Varela; E. Longo. **Aparato assistido por microondas para síntese hidrotérmica de óxidos nanoestruturados**. PI0815393-0, 08 abr. 2008, 07 dez. 2010.

38 OHLWEILER, O. A. Condutometria. In: OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. Cap. 13, p. 327-345.

39 ITAJARA MINÉRIOS LTDA (Brasil). D. Berger; S. D. S. Cava; J. R. Garcia; S. S. N. Mandalozzo; S. M. Tebcherani; K. Wohnrath. **Processo de preparação de filmes finos ou ultra-finos e nanocompósitos de nanopartículas de óxidos metálicos e/ou metais impregnados e/ou depositados em substratos vítreos, poliméricos, madeiras, metais e outros**. PI0806015-0, 29 dez. 2008, 14 set. 2010.

40 ITAJARA MINÉRIOS LTDA (Brasil). S. M. Tebcherani; S. D. S. Cava; S. R. Lazaro; A. S. A. Chinelato; A. L. Chinelatto; R. C. Oliveira. **Equipamento para manufatura de filmes finos ou ultra-finos e nanocompósitos de óxidos metálicos e/ou metais impregnados e/ou depositados em substratos vítreos, poliméricos, madeiras, metais e outros**. PI0806010-0, 29 dez. 2008, 14 set. 2010.

41 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, n. 1/2, p. 877-881, 2009.

42 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 21, p. 5889-5891, 2010.

43 SEQUINEL, T.; CAVA, S.; PIMENTA, J. O.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. IR reflectance characterization of glass-ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. **Ceramics International**, v. 37, n. 5, p. 1533-1536, 2011.

- 44 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LEPIENSKI, C. M.; VARELA, J. A. Nanomechanical properties of glass-ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 4/5, p. 215-219, 2010.
- 45 RAZEGUI, M. Optical properties of semiconductors. In: _____. **Fundamentals of solid state engineering**. 3rd ed. New York: Springer, 2009. Chap. 10, p. 419-472.
- 46 GUSTAFSSON, A.; PISTOL, M. E.; MONTELIUS, L.; SAMUELSON, L. Local probe techniques for luminescence studies of low-dimensional semiconductor structures. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 4, p. 1715-1775, 1998.
- 47 CUNDALL, R. B.; PALMER, T. F. Luminescence spectroscopy. **Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A: Physical and Inorganic Chemistry**, v. 70, p. 31-68, 1973.
- 48 SUN, H.-T.; ZHOU, J.; QIU, J. Recent advances in bismuth activated photonic materials. **Progress in Materials Science**, v. 64, p. 1-72, 2014.
- 49 JIANG, H.; LIU, J.; CHENG, K.; SUN, W.; LIN, J. Enhanced visible light photocatalysis of Bi₂O₃ upon fluorination. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 39, p. 20029-20036, 2013.
- 50 GOTIC, M.; POPOVIC, S.; MUSIC, S. Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 709-714, 2007.
- 51 VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 659 p.
- 52 CHEARY, R.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 109, p. 1-25, 2004.
- 53 COELHO SOFTWARE. **TOPAS-Academic**. Version 5. Brisbane, 2012.
- 54 GIMP: GNU Image Manipulation Program. Version 2.8. Disponível em: <www.gimp.org>. Acesso em: 20 nov. 2015.
- 55 KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. **Zeitschrift fur Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.
- 56 DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCOALE, B. C.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSCH, I. J.; D'ARCO, P.; LLUNELL, M.; CAUSA, M.; NOEL, Y. **CRYSTAL 14: user's manual**. Torino: University of Torino, 2014. 382 p. Disponível em: <www.crystal.unito.it/manuals/crystal14.pdf>. Acesso em: 30 out. 2015.

- 57 PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008.
- 58 XIXI, S.; LINGLING, P.; SHUOPING, C.; YONG, X.; QIAOYUN, L.; LIANGJIE, Y.; JUTANG, S.; LINTAO, C. Zn(II)-PEG 300 globules as soft template for the synthesis of hexagonal ZnO micronuts by the hydrothermal reaction method. **Langmuir**, v. 25, n. 10, p. 5940-5948, 2009.
- 59 RAJENDRAN, V.; ANANDAN, K. Different ionic surfactants assisted solvothermal synthesis of zero-, three and one-dimensional nickel oxide nanostructures and their optical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 38, p. 203-208, 2015.
- 60 ZHANG, Y.; HAN, C.; ZHANG, G.; DIONYSIOU, D. D.; NADAGOUDA, M. N. PEG-assisted synthesis of crystal TiO₂ nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 170-179, 2015.
- 61 JIANG, X. H.; MA, S. Y.; LI, W. Q.; WANG, T. T.; JIN, W. X.; LUO, J.; CHENG, L.; MAO, Y. Z.; ZHANG, M. Synthesis of hierarchical ZnO nanostructure assembled by nanorods and their performance for gas sensing. **Materials Letters**, v. 142, p. 299-303, 2015.
- 62 XIXI, S.; MING, L.; HAO, Y.; SHUOPING, C.; LIANGJIE, Y.; KELI, Z.; JUTANG, S. PEG-300 assisted hydrothermal synthesis of 4ZnO center dot B₂O₃ center dot H₂O nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 9, p. 1649-1656, 2007.
- 63 OLIVEIRA, L. H.; MOURA, A. P. de; MAZZO, T. M.; RAMIREZ, M. A.; CAVALCANTE, L. S.; ANTONIO, S. G.; AVANSI, W.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like (Ca_{1-x}Cu_x)TiO₃ microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 1, p. 130-139, 2012.
- 64 MOURA, A. P.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; STROPPIA, D. G.; PARIS, E. C.; RAMIREZ, A. J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 2, p. 197-202, 2010.
- 65 YOUNG, R. (Ed.). **The Rietveld method**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 299 p.
- 66 CRYSTAL IMPACT. **Diamond**: crystal and molecular structure visualization. Version 3.2. Bonn, 2010.

- 67 HAMILTON, T. D. S.; MUNRO, I. H.; WALKER, G. Luminescence instrumentation. In: LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopy**. London: Academic Press, 1978. p. 149-238.
- 68 KALCEFF, M. A. S.; PHILLIPS, M. R. Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of quartz. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 52, n. 5, p. 3122-3134, 1995.
- 69 SYSTAT SOFTWARE. **PeakFit**. Version 4.12. San Jose, 2012.
- 70 TIEN, L.-C.; LAI, Y.-C. Nucleation control and growth mechanism of pure α - Bi_2O_3 nanowires. **Applied Surface Science**, v. 290, p. 131-136, 2014.
- 71 WU, Y.; LU, G. The roles of density-tunable surface oxygen vacancy over bouquet-like Bi_2O_3 in enhancing photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, n. 16, p. 4165-4175, 2013.
- 72 WANG, Y.; ZHAO, J.; ZHU, Y.; ZHOU, B.; ZHAO, X.; WANG, Z. Controlled fabrication and optical properties of 3D hierarchical alpha- Bi_2O_3 siamesed microflowers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 296-302, 2013.
- 73 MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRES, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174-5185, 2009.
- 74 GHEDIA, S.; LOCHERER, T.; DINNEBIER, R.; PRASAD, D. L. V. K.; WEDIG, U.; JANSEN, M.; SENYSHYN, A. High-pressure and high-temperature multianvil synthesis of metastable polymorphs of Bi_2O_3 : crystal structure and electronic properties. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 82, n. 2, p. 024106, 2010.
- 75 LOCHERER, T.; PRASAD, D. L. V. K.; DINNEBIER, R.; WEDIG, U.; JANSEN, M.; GABARDINO, G.; HANSEN, T. High-pressure structural evolution of HP- Bi_2O_3 . **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 21, p. 214102, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.83.214102.
- 76 SARMA, B.; JUROVITZKI, A. L.; SMITH, Y. R.; MOHANTY, S. K.; MISRA, M. Redox-induced enhancement in interfacial capacitance of the titania nanotube/bismuth oxide composite electrode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 5, p. 1688-1697, 2013.
- 77 MYUNG, N.; HAM, S.; CHOI, S.; CHAE, Y.; KIM, W.-G.; JEON, Y. J.; PAENG, K.-J.; CHANMANEE, W.; DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. Tailoring interfaces for electrochemical synthesis of semiconductor films: BiVO_4 , Bi_2O_3 , or composites. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 15, p. 7793-7800, 2011.

78 ZHOU, S.; JIANG, N.; ZHU, B.; YANG, H.; YE, S.; LAKSHMINARAYANA, G.; HAO, J.; QIU, J. Multifunctional bismuth-doped nanoporous silica glass: from blue-green, orange, red, and white light sources to ultra-broadband infrared amplifiers. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 9, p. 1407-1413, 2008.

79 LEI, Y. H.; CHEN, Z. X. Density functional study of the stability of various alpha-Bi₂O₃ surfaces. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 5, p. 054703, 2013. doi:10.1063/1.4788667.

80 DEBIES, T. P.; RABALAIS, J. W. X-ray photoelectron spectra and electronic structure of Bi₂X₃ (X= O, S, Se, Te). **Chemical Physics**, v. 20, n. 2, p. 277-283, 1977.

APÊNDICE

APÊNDICE A- Arquivos CIF's gerados a partir dos refinamentos e utilizados para simulação das estruturas do α -Bi₂O₃-MO e α -Bi₂O₃-TTAP.

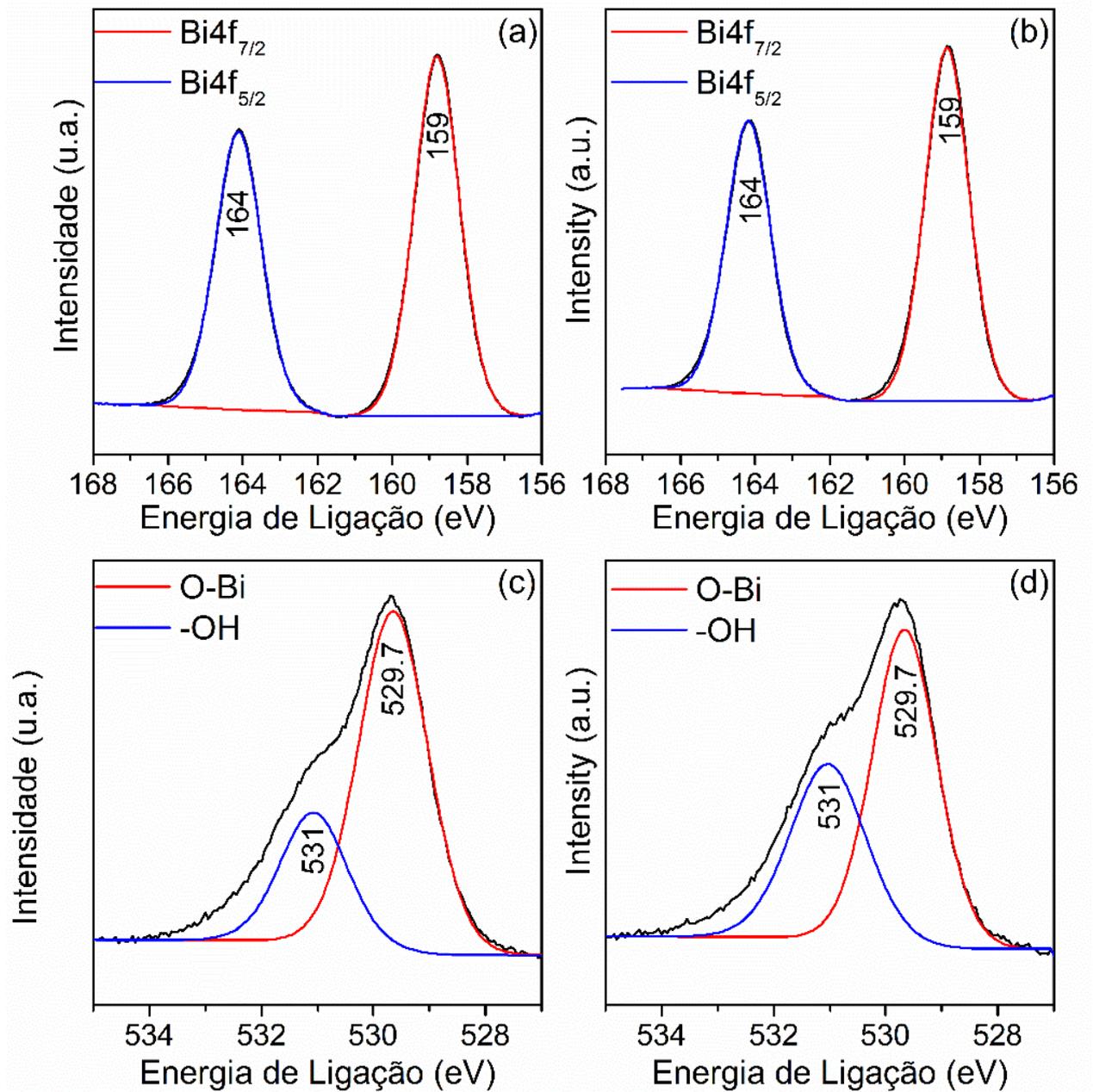
α -Bi₂O₃-MO

```
data_
_chemical_name_mineral ?alfa_bismuto?
_cell_length_a 5.847999
_cell_length_b 8.16898
_cell_length_c 7.513067
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 112.97005
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 330.456851
_symmetry_space_group_name_H-M P121/c1
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
    'x, y, z '
    '-x, y+1/2, -z+1/2 '
    'x, -y+1/2, z+1/2 '
    '-x, -y, -z '
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Bi1 Bi+3 4 0.52438 0.18332 0.35733 1 0.40282
Bi2 Bi+3 4 0.04103 0.04082 0.77988 1 0.92744
O1 O-2 4 0.8176 0.30338 0.76788 1 0.9
O2 O-2 4 0.26054 0.04361 0.13346 1 1.2
O3 O-2 4 0.29377 0.03322 0.44849 1 0.8
```

α -Bi₂O₃-TTAP

```
data_
_chemical_name_mineral ?alfa_bismuto_pressure?
_cell_length_a 5.848361
_cell_length_b 8.168703
_cell_length_c 7.513331
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 112.99207
_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 330.423854
_symmetry_space_group_name_H-M P121/c1
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
    'x, y, z '
    '-x, y+1/2, -z+1/2 '
    'x, -y+1/2, z+1/2 '
    '-x, -y, -z '
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Bi1 Bi+3 4 0.52464 0.18191 0.35844 1 0.69941
Bi2 Bi+3 4 0.04103 0.04228 0.77812 1 0.8313
O1 O-2 4 0.81495 0.29752 0.75057 1 0.9
O2 O-2 4 0.26129 0.04816 0.17392 1 1.2
O3 O-2 4 0.32859 0.01537 0.51327 1 0.8
```

APÊNDICE B- Espectros XPS deconvoluídos dos níveis $\text{Bi}4f_{7/2}$ e $\text{Bi}4f_{5/2}$ para (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$. Espectros XPS deconvoluídos dos níveis O1s para (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$ e d) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-TTAP}$.



Fonte: a autora