



Universidade Estadual Paulista-UNESP
Instituto de Química de Araraquara

Bruno De Santis Andrioli

**Obtenção e Caracterização Óptica e Elétrica de LaTaO_4 e LiTaO_3
puros e dopados com Eu^{3+}**

Araraquara /2011

**Obtenção e Caracterização Óptica e Elétrica de LaTaO_4 e LiTaO_3
puros e dopados com Eu^{3+}**

Trabalho de Conclusão de Curso
Apresentado ao curso de Bacharelado em Química
Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista-UNESP

Orientador: Profa Dra Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Co -orientador: Dra. Gisele Gasparotto

Araraquara/ 2011

AGRADECIMENTOS

As colegas do laboratório Gisele, Guilhermina, Sílvia e Cibele, por compartilharem seus conhecimentos e proporcionarem momentos de descontração.

Aos funcionários do Instituto de Química que colaboraram na execução de análises que tornaram possível a conclusão desse trabalho.

Ao professor Leinig pelo empréstimo dos moldes para a compactação e pelos bons conselhos.

A professora Maria Aparecida Zaghete que foi essencial para que esse trabalho fosse concluído.

Agradeço **INFINITAMENTE** a Dra. Gisele Gasparotto que me orientou na pesquisa com os experimentos, análises, relatórios e sem dúvidas contribuiu diretamente para a conclusão deste projeto.

Ao GRUPO ALQUIMIA que sempre me desestressou nos momentos difíceis com ensaios, viagens, apresentações e todas outras atividades que participei.

Aos amigos que fiz nesses cinco anos de faculdade e espero nunca perdê-los.

RESUMO

Palavras Chave: Ferroelétricos, Pechini, Luminescência

As eletrocerâmicas são utilizadas em muitas aplicações como capacitor de multicamadas, transdutores, sensores piroelétricos e dispositivos eletroópticos. Nos últimos anos tem havido uma crescente demanda por eletrocerâmicas de melhor desempenho e multifuncionalidade. Esta demanda acelerou o desenvolvimento de técnicas de síntese para produzir pós com partículas com tamanho, forma e cristalinidade bem definidas. As eletrocerâmicas na forma de “bulk” têm seu desempenho determinado pelas características do pó utilizado. Portanto, propriedades físicas e químicas dos pós, tais como o controle da estequiometria química, pureza, homogeneidade, tamanho e forma de partícula devem ser observados quando da escolha dos métodos de síntese. Dentre as técnicas utilizadas o método dos precursores poliméricos, também conhecido como Pechini, pode ser considerado adequado para a preparação de partículas nanométricas.

Este projeto tem como objetivo preparar pós de tantalato de lítio e tantalato de lantânio utilizando o método dos precursores poliméricos e investigar o efeito da concentração de európio nas propriedades dos tantalatos. Os ions Eu^{3+} podem ocupar diferentes sítios na estrutura cristalina de óxidos como o LiTaO_3 . Os diferentes efeitos como ocupação de sítios, estabilidade de fases e temperatura de formação foram previamente investigados oque motivou a formulação desta proposta, que visa introduzir ions Eu^{3+} na estrutura do LaTaO_4 e LiTaO_3 e verificar as propriedades estruturais e morfológicas bem como correlaciona-las com as propriedades ópticas e elétricas do material, principalmente fotoluminescência e Histerese Ferroelétrica.

ABSTRACT

Key words: Ferroelectrics, Pechini, Luminescencia, perovskitas, europium.

The electroceramics are used in many applications as multilayer capacitor, transducers, pyroelectric sensors and electrooptic devices. Recent years have seen a growing demand for electroceramics with better performance and multi-functionality. This demand has accelerated the development of synthesis techniques to produce powders with particle size, shape and well-defined crystallinity. The electroceramics as "bulk" have their performance determined by the characteristics of the powder. Therefore, physical and chemical properties of powders such as the control of chemical stoichiometry, purity, homogeneity, particle size and shape must be observed when selecting the methods of synthesis. Among the techniques used the polymeric precursor method, also known as Pechini may be considered suitable for the preparation of nanometric particles.

This project aims to prepare powder lithium tantalate and tantalate lanthanum using the polymeric precursor method and investigate the effect of concentration of europium on the properties of tantalates. The Eu^{3+} ions may occupy different sites in the crystal structure oxide such as LiTaO_3 . The different effects like occupation sites, phase stability and formation temperature have been previously investigated what motivated the formulation of this proposal, which introduces ions Eu^{3+} in the structure of LaTaO_4 and LiTaO_3 and verify the structural and morphological properties and correlates them with the optical and electrical properties of the material, especially photoluminescence and ferroelectric hysteresis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DAS REAÇÕES NA PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PECHINI.	11
FIGURA 2 - HISTERESE CARACTERÍSTICA DE UM MATERIAL FERROELÉTRICO.	17
FIGURA 3 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PÓS DE TANTALATO DE LANTÂNIO PURO E DOPADO COM DIFERENTES QUANTIDADES DE EURÓPIO CALCINADOS A 1100 °C POR 3 HORAS.	18
FIGURA 4 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO NA REGIÃO DO VISÍVEL PARA OS PÓS DE TANTALATO DE LÍTIU PURO E DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO. ..	19
FIGURA 5 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO, COM COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO 474 NM, DAS AMOSTRAS DE	20
FIGURA 6 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO DAS AMOSTRAS DE LaTaO_4 PURO E $\text{LaTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ OBTIDAS A 1100 °C/3H: (A) LaTaO_4 PURO, (B) $\text{LaTaO}_4+ 0,25\text{MOL}\% \text{Eu}^{3+}$	21
FIGURA 7 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE LaTaO_4 PURO CALCINADO A 1100 °C POR 3 HORAS.	22
FIGURA 8 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $\text{LaTaO}_4 + 0,25\text{MOL}\% \text{Eu}^{3+}$ CALCINADO A 1100 °C POR 3 HORAS.....	22
FIGURA 9 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $\text{LaTaO}_4 + 0,5\text{MOL}\% \text{Eu}^{3+}$ CALCINADO A 1100 °C POR 3 HORAS.....	23
FIGURA 10 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $\text{LaTaO}_4 + 1,0\text{MOL}\% \text{Eu}^{3+}$ CALCINADO A 1100 °C POR 3 HORAS.....	23
FIGURA 11 - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) DO PÓ DE LaTaO_4 PURO CALCINADO A 1100 °C POR 3 HORAS.....	24
FIGURA 12 - DILATOMETRIA DO $\text{LaTaO}_4 + 0,1\text{MOL}\% \text{Eu}$, OBTIDO A 900 °C.	25
FIGURA 13 - DILATOMETRIA DO $\text{LaTaO}_4 + 0,5\text{MOL}\% \text{Eu}$, OBTIDO A 900 °C.....	25
FIGURA 14 - MEDIDA DE HISTERESE DO LaTaO_4 PURO COM CAMPO VARIANDO DE -330V A 300V.....	27
FIGURA 15 - MEDIDA DE HISTERESE DE $\text{LaTaO}_4 + 1\text{MOL}\% \text{Eu}^{3+}$ COM CAMPO VARIANDO DE -330V A 300V.....	27
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS PÓS DE TANTALATO DE LÍTIU PURO E DOPADO COM DIFERENTES PORCENTAGENS MOLAR DE EURÓPIO CALCINADOS A 650 °C POR 3 HORAS.	28
FIGURA 17 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO VISÍVEL DOS PÓS DE TANTALATO DE LÍTIU PURO E DOPADO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO CALCINADOS A 650 °C POR 3 HORAS.....	29

FIGURA 18 - ESPECTROS DE EXCITAÇÃO, COM COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO 625 NM, DAS AMOSTRAS DE TANTALATO DE LÍCIO DOPADO COM EURÓPIO CALCINADOS A 650 °C POR 3 HORAS.....	29
FIGURA 19 - ESPECTROS DE EMISSÃO, COM COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO 399 NM, DAS AMOSTRAS DE TANTALATO DE LÍCIO DOPADO COM EURÓPIO CALCINADO A 600 °C POR 3 HORAS.....	30
FIGURA 20 - ESPECTROS DE EMISSÃO DA TRANSIÇÃO $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ DOS ÍONS Eu^{3+} DAS AMOSTRAS DE TANTALATO DE LÍCIO DOPADO COM Eu^{3+} CALCINADAS A 600 °C POR 3H, COMPRIMENTO DE ONDA DE EXCITAÇÃO 399 NM.	31
FIGURA 21 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $LiTaO_3$ PURO CALCINADO A 650 °C POR 3 HORAS.	32
FIGURA 22 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $LiTaO_3 + 0,1MOL\% Eu^{3+}$ CALCINADO A 650 °C POR 3 HORAS.....	32
FIGURA 23 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $LiTaO_3 + 0,5MOL\% Eu^{3+}$ CALCINADO A 650 °C POR 3 H.	33
FIGURA 24 - FOTOMICROGRAFIA DO PÓ DE $LiTaO_3 + 1MOL\% Eu^{3+}$ CALCINADO A 650 °C POR 3H.....	33
FIGURA 25 - TERMOGRAVIMETRIA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) DO PÓ DE $LiTaO_3$ PURO	34
FIGURA 26 - MEDIDA DE HISTERESE DE $LiTaO_3$ PURO COM VOLTAGEM VARIANDO DE -1350V A 1350V.....	35
FIGURA 27 - MEDIDA DE HISTERESE DE $LiTaO_3 + 0,5MOL\% DE Eu^{3+}$ COM VOLTAGEM VARIANDO DE -1350V A 1350V.....	36

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TRAZ OS REAGENTES UTILIZADOS NO PROJETO DE PESQUISA.....	13
TABELA 2 - DENSIDADES DOS COMPACTOS DE LANTÂNIO ANTES E APÓS A SINTERIZAÇÃO.	26
TABELA 3 - DENSIDADES DOS COMPACTOS DE LiTaO_3 ANTES E APÓS A SINTERIZAÇÃO A 1300 °C POR 3 HORAS.....	35

SUMÁRIO

1 Introdução	7
2 Estado da Arte	8
2.1 Cerâmicas ferroelétricas	8
2.2 Método Pechini.....	10
2.3 Tantalato de Lantânio (LaTaO ₄).....	11
2.4 Tantalato de Lítio (LiTaO ₃).....	12
3 Objetivos.....	13
4 Materiais e Métodos	13
Reagentes utilizados	13
Distribuidor.....	13
4.1 Metodologias utilizadas para o preparo dos citratos dos metais através do Método Pechini	13
4.2 Preparo dos pós pelo método dos precursores poliméricos.....	14
4.3 Compactação das pastilhas	15
4.4 Condições experimentais de caracterização	15
5 Resultados e discussão	18
5.1 Resultados obtidos para os pós de LaTaO ₄ e LaTaO ₄ : Eu ³⁺	18
5.2 Resultados obtidos para os pós de LiTaO ₃ dopados com Eu ³⁺	28
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.....	29
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.....	30
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.....	31
6 Conclusões.....	36
6.1 LaTaO ₃	36
6.2 LiTaO ₃	36
Referências Bibliográficas.....	38

1 Introdução

Os materiais estão ligados à cultura humana desde milênios atrás, tendo como finalidade o uso nos transportes, habitação, vestuário, comunicação, produção de alimentos, etc. O desenvolvimento de muitas das tecnologias que tornam nossas vidas mais confortáveis está intimamente ligado ao desenvolvimento de novos materiais. Pesquisas ligadas à síntese ou compreensão de algum tipo de material podem ser precursoras de um progresso tecnológico [1]. Cabe a Ciência dos Materiais a investigação das relações que existem entre as estruturas e as propriedades dos materiais. Uma das maneiras utilizadas para a otimização dessas propriedades é o uso de íons dopantes. Os mecanismos de atuação dos dopantes assim como o efeito dos mesmos sobre as propriedades não são ainda totalmente entendidos. Além disso, diferentes concentrações de dopantes têm efeitos diferentes, pois entra em consideração a macro estrutura com efeitos de distorção e eletronegatividade da nuvem eletrônica da cerâmica [1]. Do ponto de vista industrial, através Ciência dos Materiais pode-se projetar e sintetizar materiais, gerando inúmeras vantagens que vão desde menor custo para obtenção do material, até melhorias nas já conhecidas técnicas de processamento, como a fundição, a laminação, a solda, a fabricação de vidros e, técnicas analíticas de caracterização, como a difração de raios X, calorimetria, microscopia eletrônica entre outras.

O Elo entre a Química e a Ciência dos Materiais pode ser chamado por *Química dos Materiais*, que se constitui num dos pontos básicos da tecnologia, quer seja relativa às aplicações estruturais, térmicas, eletroquímicas, ambientais ou biomédicas por exemplo.

Na *Química dos Materiais* as principais classes de materiais são os metais, polímeros, cerâmicas e compósitos. Estes materiais podem ser utilizados principalmente para fins eletrônicos, semicondutores são de extrema importância nos aparelhos eletrônicos e eletro-ópticos. Metais podem ser usados em interconexões elétricas, cabos, conectores, contatos elétricos e transmissores de energia elétrica. Polímeros podem ser usados em aparelhos dielétricos e como revestimento de cabos. Cerâmicas são usadas em capacitores, aparelhos termoelétricos, piezoelétricos, dielétricos e fibras ópticas.

Como referência às aplicações elétrica desses materiais tem-se aplicações em computadores, circuitos elétricos (resistores, capacitores e indutores), aparelhos eletrônicos (diodos e transistores), aparelhos termoelétricos (aquecedores, ventiladores e termopares que convertem energia elétrica em energia térmica), aparelhos óptico-eletrônicos (células solares, sensores de luz, diodos emissores de luz (LED) que convertem energia elétrica e óptica), aparelhos piezoelétricos (sensores de tensão e conversores de energias elétrica e mecânica),

robôs, micromáquinas, memórias ferroelétricas de computadores, conectores, fornecedores de energia, armazenadores de energia elétrica, motores, entre tantas outras.

Portanto, o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas mostra-se indispensável para a criação de novos produtos. São objetivos deste estudo sintetizar através do método dos Precursores Poliméricos, Tantalato de Lantânio (LaTaO_4) e Tantalato de Lítio (LiTaO_3) puros e dopados com európio (Eu^{+3}) visando otimizar suas propriedades ópticas e elétricas. Considerando, que o íon terra rara Eu^{+3} pode ocupar diferentes sítios na estrutura cristalina propõe-se investigar o efeito da variação da concentração de európio sobre as propriedades dos tantalatos.

2 Estado da Arte

2.1 Cerâmicas ferroelétricas

As cerâmicas são compostos formados por elementos metálicos e não-metálicos para os quais as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas. O termo “cerâmico” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são atingidas normalmente através de um processo de tratamento térmico a altas temperaturas. Nos últimos 60 anos os materiais mais importantes dessa categoria foram denominados “cerâmicas tradicionais”, ou seja, aqueles que usam a argila como matéria-prima; como a porcelana, tijolos, telhas, azulejos e vidros e cerâmicas de alta temperatura [2].

Estudos recentes significativos em relação à compreensão da natureza fundamental desses materiais e dos fenômenos que ocorrem e que são responsáveis por suas características únicas. Consequentemente, uma nova geração desses materiais foi desenvolvida fazendo com que o termo “cerâmica” ganhasse um significado muito mais amplo. As novas cerâmicas são utilizadas em indústrias de componentes eletrônicos, comunicação, aeroespacial e uma gama de outras indústrias também fazem uso desses materiais [2].

O interesse em estudar materiais cerâmicos ferroelétricos surgiu devido ao fato das suas propriedades físicas e estruturais variarem conforme a variação da sua composição [2].

A denominação “ferroeletricidade” é histórica e se dá devido à similaridade do fenômeno ferroelétrico com o fenômeno ferromagnético. A similaridade é principalmente fenomenológica, ou seja, exatamente como os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização espontânea e o efeito histerese na relação entre a magnetização e o campo magnético, o cristal ferroelétrico também apresenta uma polarização elétrica espontânea e o

efeito de histerese entre o deslocamento dielétrico e o campo elétrico. Este comportamento é observado em temperaturas abaixo da temperatura de transição ou de Curie, acima desta temperatura o material perde as propriedades ferroelétricas-piezoelétricas e mostra um comportamento dielétrico normal [3].

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880, em cristais de quartzo pelos irmãos Pierre e Jacques Curie [4]. Desde então têm motivado inúmeras investigações para o desenvolvimento de sistemas transdutores eletromecânico. O efeito consiste basicamente na conversão de energia mecânica em energia elétrica (do grego “piezo” → “pressão”). Posteriormente, em 1881, por análises termodinâmicas, LIPPMAN e colaboradores [5] previu a existência do “efeito piezoelétrico inverso”, que consiste no aparecimento de uma deformação do material quando este é submetido a um campo elétrico.

A primeira aplicação tecnológica de um elemento piezoelétrico pode ser atribuída a LANGEVIN (1921) [6] que desenvolveu um sonar utilizando o quartzo que é um elemento piezoelétrico. O descobrimento de cerâmicas ferroelétricas de titanato de bário (BaTiO_3) por ROBERTS [7], marcou o início da geração das piezocerâmicas.

Materiais piezoelétricos são utilizados como elementos sensores e/ou atuadores em aplicações tecnológicas desde baixas frequências (na faixa de Hz) até frequências da ordem de GHz. As baixas frequências são cobertas principalmente pelos materiais policristalinos (cerâmicos polímeros ou compósitos). Cristais e filmes finos, por sua vez, são os mais utilizados em aplicações de altas frequências [8]. Embora as primeiras aplicações de materiais piezoelétricos tenham sido realizadas utilizando cristais, particularmente o quartzo, o maior crescimento do número de aplicações ocorreu a partir do descobrimento dos piezoelétricos cerâmicos baseados em titanato zirconato de chumbo (PZT) nos anos 50 [9-11]. Desde então as piezocerâmicas são utilizadas em inúmeras aplicações. Entretanto, cristais piezoelétricos seguem sendo os mais utilizados para aplicações como osciladores estabilizados e componentes que funcionam com ondas acústicas de superfície. Como principais vantagens dos cristais, frente às piezocerâmicas, podem-se destacar suas altas temperaturas de Curie, alta estabilidade térmica (pequenas alterações de suas propriedades piezoelétricas em função da temperatura) e alto fator de qualidade mecânico. Por sua vez, a obtenção de cristais de alta qualidade requer processos ou muito demorados, ou processos de crescimento muito caros, como os métodos Czochralski ou Bridgeman, por exemplo. Por serem anisotrópicos os cristais requerem, todavia cortes em orientações específicas para que se possa utilizá-los de forma adequada [8].

Materiais cerâmicos policristalinos apresentam vantagens frente aos monocristais: processo de obtenção barato, possibilidade de serem preparados com diferentes composições, o que permite controlar ou alterar suas propriedades físicas e químicas assim como a possibilidade de serem produzidos com diferentes morfologias [8].

Os materiais piezoelétricos policristalinos quando obtidos antes da polarização não apresentam polarização espontânea. Para que seja possível utilizar cerâmicas policristalinas como piezoelétricos exigem que sejam polarizadas sob a aplicação de uma voltagem. Assim, durante o processo de polarização é possível escolher a direção da polarização macroscópica. O estado polarizado é metaestável e pode variar com o tempo, com o aumento da temperatura ou sob a aplicação de um campo elétrico da ordem do campo usado para polarização, com sentido contrario [8].

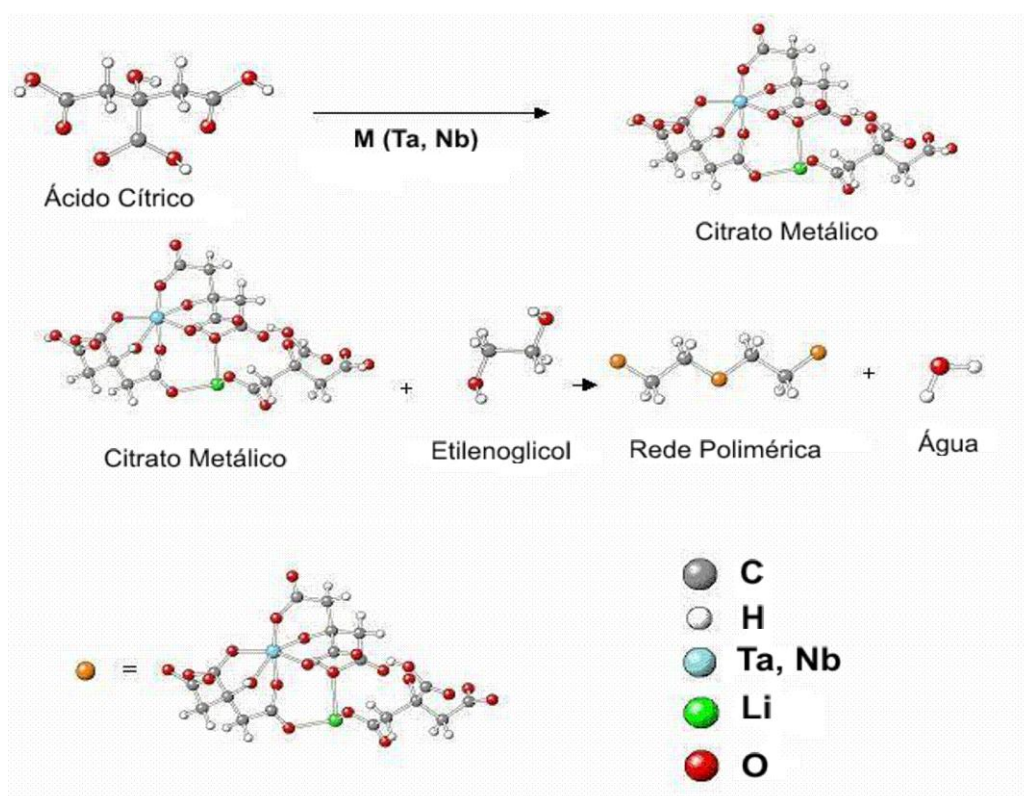
A literatura apresenta trabalhos sobre a síntese de materiais cerâmicos ferroelétricos perovskitas, a base de tantalatos de lantanídeo [12,13-18], pelo interesse nas propriedades, piezoelétricas, dielétricas e ópticas de materiais ferroelétricos policristalinos. Uso de dopantes formadores de rede ou modificadores, tamanho e morfologia de partícula são características importantes que podem ser controladas pela escolha do método de síntese. A síntese destes materiais pode usar diferentes métodos como mistura de óxido, relativamente direto porém limitado por produzir materiais de baixa pureza, partículas com larga distribuição de tamanho e difícil controle estequiométrico. De maneira indireta os métodos químicos permitem o controle do tamanho das partículas que é crítico para sinterização, portanto, permitem sinterizar em temperaturas mais baixas com controle de tamanho de grãos. Dentre as rotas químicas a síntese a partir de alcóxidos de metal produz partículas muito pequenas na ordem de 50-1000 Å com estreita faixa de distribuição de tamanho e estequiometria bem definida. As desvantagens deste método são baixo rendimento, matérias primas caras e longo tempo de processamento. Uma rota de síntese interessante é a dos precursores poliméricos também conhecida por Método Pechini [19], que será utilizada neste trabalho. O método desenvolvido por Pechini inclui a vantagem de produzir uma matriz de polímero a qual pode ser queimada para obter pós ou depositada na forma de filmes finos com subsequente tratamento térmico [19].

2.2 Método Pechini

Essa rota de síntese do método de complexação em meio orgânico tem a vantagem de produzir uma matriz de poliéster a partir da qual se pode preparar pós ou filmes finos cerâmicos com tratamento térmico de pirólise. Este método é utilizado para sintetizar partículas na faixa de nanômetros a micrometros. A resina polimérica obtida no processo é um

poliester no qual os cátions são distribuídos uniformemente. Pela interação entre os íons e a matriz hospedeira e a reação ser exotérmica, a calcinação pode ser feita a temperaturas entre 200-450°C, formando fases com composição química homogênea e com alta reatividade superficial. Com um aquecimento acima de 300°C a resina sofre a quebra do polímero e a sua expansão forma o que se denomina “puff”. O “puff” ou resina expandida nada mais é que um material semi-carbonizado, semelhante a uma espuma [21-22]. Após um tratamento térmico adequado a parte orgânica do polímero é eliminada e a fase cerâmica desejada é obtida [19].

Figura 1 - Esquema das reações na preparação da solução Pechini.



2.3 Tantalato de Lantânio (LaTaO₄)

Niobatos e tantalatos puros e dopados com terras raras (RE-Nb/Ta) têm um conjunto de características que incluem estabilidade química, eletroquímica, atividade foto-eletrônica [23-27], condutividade iônica [28-30] e fotoluminescência [31-36]. Nas últimas décadas avanços em eletrônica e em materiais de detecção direta direcionaram o desenvolvimento de detectores em tecnologia para radiologia médica [37]. Os tantalatos de lutécio LuTaO₄ e gadolínio GdTaO₄ assim como os tantalatos da série dos lantanídeos cristalizam na forma monoclinica e podem ter dois tipos de estrutura. A primeira pertence ao grupo espacial I2/a e é chamada de estrutura tipo-M ou fergusonita. A segunda pertence ao grupo espacial P2/a,

chamada de estrutura tipo-M'. Em ambos os casos o sítio do cátion Ln^{3+} é um anti-prisma quadrado distorcido (número de coordenação $NC = 8$), de simetria pontual C_2 . Na estrutura tipo-M' o sítio ocupado pelo tântalo é um octaedro distorcido (número de coordenação $NC = 6$), no qual quatro ligações (Ta–O) são menores e duas maiores. Já na estrutura do tipo-M o sítio do tântalo é um tetraedro distorcido ($NC = 4$). À baixa temperatura existe a tendência de cristalização do LnTaO_4 na estrutura do tipo-M'[38-39].

O LaTaO_4 é considerado um cintilador, que são parte integrante e essencial dos dispositivos para radiologia médica assim como para detecção de radiações de alta energia por serem materiais luminescentes que absorvem radiações de alta energia e emitem na região do ultravioleta ou do visível. Atualmente as tecnologias de imagem médica de raios X e tomografia de emissão de pósitrons (Tomografia Computadorizada) têm direcionado a busca de novos materiais cintiladores visando àqueles capazes de fornecer respostas rápidas e elevada eficiência luminescente.

O LaTaO_4 possui dois elementos com elevado número atômico capazes de proporcionar grande absorção de radiações ionizantes. O grupo $[\text{TaO}_6]$ possui luminescência característica e quando o material é dopado com íons Eu^{3+} , pode apresentar luminescência intensa, seja pela transferência de energia $[\text{TaO}_6] \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, seja pela excitação direta dos íons Eu^{3+} . Dessa forma o $\text{LaTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ é um material promissor para a aplicação em detectores de radiação ionizante.

2.4 Tantalato de Lítio (LiTaO_3)

Desde 1949 o ferroelétrico Tantalato de lítio, dopado com metal de transição ou íon terra rara, foi investigado quanto às suas propriedades luminescentes [40]. O LiTaO_3 pertence ao grupo espacial $R3c$ (C_{3v}), com cela unitária romboédrica e as constantes de rede à temperatura ambiente são: $a = 5,1483 \text{ \AA}$; $c = 13,8631 \text{ \AA}$ [41-42]. A estrutura do LT é formada por um empacotamento de átomos de oxigênio formando uma sequência de octaedros distorcidos ao longo do eixo c . A sequência dos sítios octaédricos é: Li^+ , Ta^{5+} e vacâncias na rede hospedeira do LiTaO_3 , além de um sítio tetraédrico disponível no caso da adição de impurezas trivalentes. O LiTaO_3 possui propriedades ferroelétricas, piezoeletricas e piroelétricas é utilizado como material eletro óptico [18]. Também se mostra favorável ao meio ambiente, como material piezoeletrico sem chumbo na manufatura de dispositivos de ondas acústicas de superfície (SAW) e de ondas de corpo (BAW). Em função do seu alto coeficiente de acoplamento eletromecânico, estabilidade em alta temperatura e excelente desempenho de alta frequência [43] o LiTaO_3 possui estrutura trigonal, similar ao LiNbO_3 . O LiTaO_3 tem temperatura de Curie de $\sim 970 \text{ K}$ [44] e polarização espontânea de $\sim 55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

[45], por essa propriedade óptica única é muito utilizado em conversores de frequência não linear [46] e dispositivos eletro-ópticos [47].

3 Objetivos

Obter LaTaO_4 e LiTaO_3 puro e dopados com íons Eu^{3+} usando o método dos precursores poliméricos e estabelecer os parâmetros físicos e químicos que permitam o controle da estrutura cristalina e morfologia das partículas dos materiais visando a otimização das propriedades eletro-ópticas.

Estudar a variação da concentração do dopante pois o Eu^{3+} pode ocupar diferentes sítios na rede hospedeira resultando variação nas propriedades ópticas;

Estudar o tempo e/ou temperatura de sinterização visando obter cerâmicas densas uma vez que a propriedade elétrica depende de tal parâmetro.

4 Materiais e Métodos

Tabela 1 – Ilustra os reagentes utilizados no projeto de pesquisa.

Reagentes utilizados	Fórmula	Pureza (%)	Distribuidor
Carbonato de lítio	Li_2CO_3	99,50	Montedison Farmacêutica
Etóxido de tântalo	$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	99,99	Alfa Aesar
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,50	Merck
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,50	Merck
Óxido de Lantânio	La_2O_3	99,99	Sigma- Aldrich
Óxido de európio	Eu_2O_3	99,99	Sigma- Aldrich

4.1 Metodologias utilizadas para o preparo dos citratos dos metais através do Método Pechini

A síntese dos pós foi feita após a obtenção dos citratos dos metais e posterior esterificação com etilenoglicol, a relação **metal: ácido cítrico: etileno glicol** utilizada foi de 1: 4: 16.

Citrato de lítio - O carbonato de lítio dissolvido em água foi adicionado a solução de ácido cítrico, após total dissolução do sal o etilenoglicol pré-aquecido a $60\text{ }^\circ\text{C}$ foi adicionado a mistura e mantida sob agitação até completa homogeneização. A padronização foi feita por espectrofotometria de chama, para a determinação da quantidade de lítio presente na solução

precursora. Foi construída uma curva de calibração usando soluções de carbonato de lítio de concentrações conhecidas, a emissão do citrato de lítio foi então medida e foi possível determinar a concentração de lítio presente na solução.

Citrato de lantânio – Para a obtenção do citrato de lantânio dissolveu-se o óxido de lantânio em solução aquosa de ácido nítrico. Em seguida adicionou-se o ácido cítrico previamente dissolvido em água e por último adicionou-se o etilenoglicol pré-aquecido.

Citrato de tântalo – A solução de citrato de tântalo foi preparada diretamente pela adição do etóxido de tântalo ao etilenoglicol pré-aquecido a 60 °C, sob aquecimento e agitação, o ácido cítrico foi adicionado a esta solução.

Citrato de európio – o óxido de európio foi dissolvido em água destilada e ácido nítrico sob aquecimento e agitação. Em seguida foram acrescentados o ácido cítrico, etilenoglicol pré-aquecido. Considerando-se que o óxido de európio é higroscópico, antes de preparar o citrato foi necessário colocar o óxido em um forno a 900°C por uma hora para garantir que se tem óxido de európio anidro.

A padronização dos citratos de lantânio, európio e tântalo foram feitas por gravimetria.

4.2 Preparo dos pós pelo método dos precursores poliméricos

Para o preparo do pó de Tantalato de Lantânio foi calculado o volume das soluções dos citratos de tântalo e lantânio. Para o preparo dos pós de Tantalato de Lítio foram calculados os volumes das soluções dos citratos de tântalo e lítio. Para ambos a proporção seguida foi de 1:1. Para a síntese de LaTaO_4 e LiTaO_3 dopados com európio foi adicionado citrato de európio a estas misturas. A concentração de európio como dopante variou de $x = 0,1$ a $1,0$ % em mol. Sob agitação e aquecimento foram misturados os respectivos citratos até a formação da resina com alta viscosidade e com aparência vítrea.

A queima da matéria orgânica foi feita em um forno tipo mufla em duas etapas. Para o LaTaO_4 a primeira etapa consistiu no aquecimento do poliéster a 200 °C por 8 horas, seguido do aquecimento a 300°C por mais 8 horas e então a temperatura foi aumentada para 400°C por mais 10 horas. Na segunda etapa, o produto formado na primeira fase, um sólido poroso foi desagregado em almofariz e recolocado em cadinho de alumina para calcinação a 1100°C por 3 horas foi obtido o Tantalato de Lantânio cristalino.

Para o LiTaO_3 , a primeira etapa consistiu no aquecimento do poliéster a 200 °C por 2 horas e a temperatura final foi de 400 °C por 2 horas. O produto formado, um sólido poroso, foi desagregado em almofariz, recolocado em cadinho de alumina e levado ao forno para

calcinação a 650 °C por 3 horas. Assim, os pós cristalinos de Tantalato de Lítio foram obtidos.

Os pós obtidos foram caracterizados estruturalmente por difratometria de raios X espectroscopia na região do infravermelho. Em seguida foram caracterizados morfológicamente por microscopia eletrônica de alta resolução, as propriedades ópticas foram analisadas por fotoluminescência.

4.3 Compactação das pastilhas

Para a caracterização elétrica os pós foram prensados uniaxialmente na forma de pastilhas com dimensões de 0,8 cm de diâmetro e 0,2cm de espessura, aproximadamente. Estas pastilhas foram colocadas em dedeiras cirúrgicas, nas quais foi feito vácuo e foram selados com um barbante. Em seguida as dedeiras foram introduzidas numa câmara de pressão contendo álcool e foi feita a prensagem isostática a 230 MPa. As pastilhas foram pesadas e posteriormente sinterizadas em sistema fechado em forno tipo mufla, após a sinterização as pastilhas foram pesadas, lixadas, medidas com paquímetro e pesadas novamente para cálculo de densidade pelo método geométrico, Arquimedes.

4.4 Condições experimentais de caracterização

4.4.1 Termogravimetria

A termogravimetria é a técnica na qual a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura, à medida que a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura [48]. A curva de variação de massa em função da temperatura, denominada curva termogravimétrica, em que $T_{(i)}$ é a temperatura inicial, ou seja, a temperatura na qual a variação de massa alcança uma magnitude tal que a termobalança possa ser suficientemente sensível para detectar, e $T_{(f)}$ a temperatura final, ou seja, a temperatura na qual a perda de massa alcança seu valor máximo correspondente ao final da reação.

Nas medidas de termogravimetria foi utilizado um Netzsch-Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão utilizado foi alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), e as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina com termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e submetidas à velocidade de aquecimento de 10°C/min e fluxo de ar sintético de 30 cm³/min.

4.4.2 Análise Térmica Diferencial

O princípio desta técnica é a diferença de temperatura ΔT entre uma amostra desconhecida e uma referência registrada enquanto ambas estão sujeitas ao mesmo processo de aquecimento. Se a reação é exotérmica, a amostra libera calor enquanto que o material de referência acompanha a temperatura do forno, assim marca-se a diferença de temperatura (ΔT). Se a amostra absorver calor, o ΔT terá sinal inverso mostrando uma curvatura contrária à curva exotérmica [48].

Para as medidas de análise térmica diferencial foi utilizado o mesmo equipamento e as mesmas condições citadas em Termogravimetria, item 5.3.1.

4.4.3 Difratomia de raios X

A formação das fases cristalinas foi acompanhada por difratometria de raios X. Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem elevadas energias e curto comprimento de onda. Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido uma fração deste feixe se dispersa em todas as direções pelos elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra na trajetória do feixe [49]. Para as medidas de raios X foi usado um difratômetro de raios X Rigaku, modelo RINT2000. As condições experimentais foram intervalo de 20° a 80° com incremento $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$, radiação de cobre, 40 kV, 20 mA.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície de uma amostra é varrida por um feixe colimado de elétrons. O feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então exibido à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem que aparece na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida, porém a amostra deve ser condutora, portanto, é revestida com um filme metálico extremamente fino. O uso do microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV-FEG) possibilita ampliações que variam entre 10 e 300.000 vezes.

O tamanho e a forma das partículas foram avaliados por meio de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEG-VP Zeiss modelo Supra 35.

4.4.5 Fotoluminescência

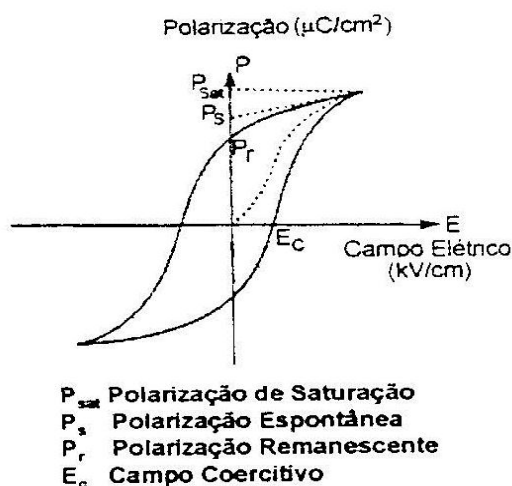
A fotoluminescência é o fenômeno no qual a energia do processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas nas amostras contendo diferentes concentrações de Európio. Os espectros foram coletados usando um sistema monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e um fotomultiplicador Hamamatsu R 446, com comprimento de onda de excitação de 350 nm, usando um laser de íons Kriptônio (Coherent Innova), com potência mantida a 550 mW (USP-São Carlos).

4.4.6 Histerese

Materiais ferroelétricos são caracterizados por apresentarem polarização espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico, de mesma intensidade com sentido contrário ao do campo utilizado para a polarização. Este comportamento estabelece uma relação não linear entre a polarização e campo aplicado dando origem a uma curva típica conhecida como histerese ferroelétrica. Quando se aplica um campo elétrico, tem-se a orientação dos dipolos formando domínios (polarização) e quando o campo é retirado, a polarização permanece (os domínios continuam alinhados). Após um ciclo de polarização e despolarização, a resposta é um ciclo de histerese, esquema abaixo:

Figura 2 - Histerese característica de um material ferroelétrico.



Para medir histerese usou-se um gerador de pulsos (Radiant Technology RT 6000A) e duas probes, que são conectadas aos eletrodos de ouro e um computador para registrar a curva de histerese. As medidas de histerese foram realizadas utilizando as pastilhas de LLTO e o

campo coercitivo (E_c) e a polarização remanescente (Pr) foram obtidas através da curva de histerese do material. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

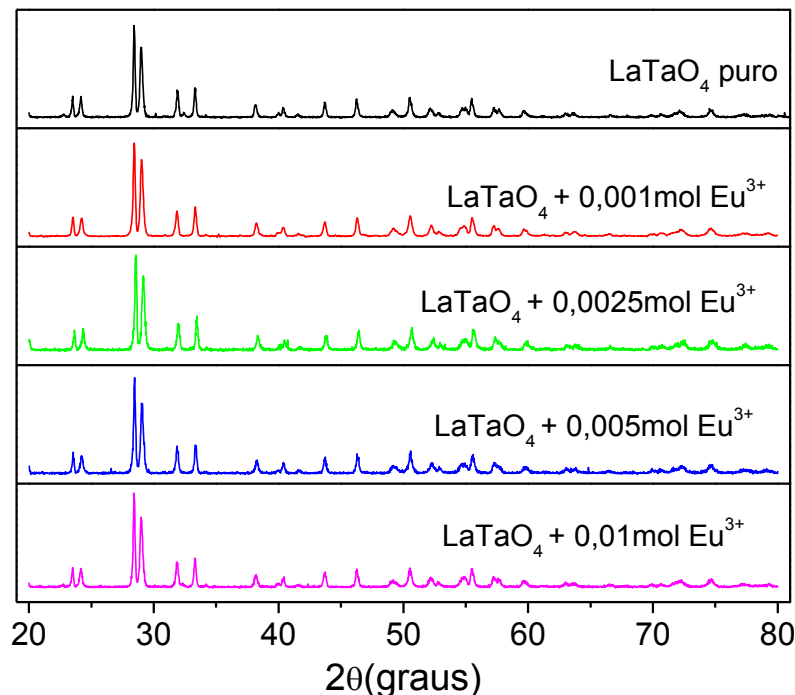
5 Resultados e discussão

5.1 Resultados obtidos para os pós de $LaTaO_4$ e $LaTaO_4: Eu^{3+}$

5.1.1 Difratomia de raios X

As condições experimentais de síntese, $1100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$, utilizando o método dos citratos precursores, permitiu obtenção de $LaTaO_4$ e $LaTaO_4: Eu^{3+}$ cristalinos. Os difratogramas de raios X obtidos destas amostras estão representados na Figura 3. A análise dos dados confirmou formação da fase cristalina pura, ficha JCPDF número 74-769, indicando que o tempo e a temperatura de síntese resultaram na formação da fase desejada livre de fases secundárias e que o íon európio encontra-se inserido na rede hospedeira do tantalato de lantânio em todas as concentrações de dopagem utilizadas.

Figura 3- Difratomias de raios X dos pós de tantalato de lantânio puro e dopado com diferentes quantidades de európio calcinados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.



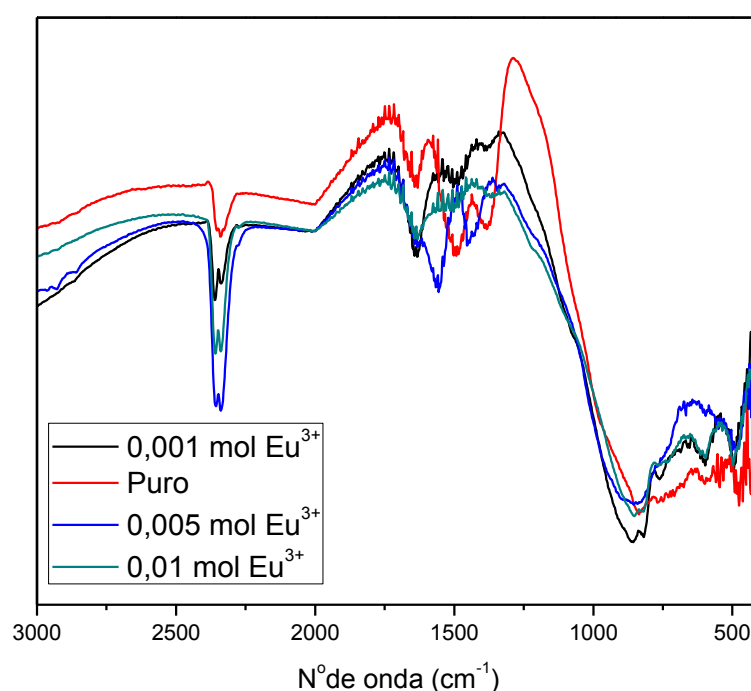
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Na obtenção de materiais cerâmicos é muito importante a eliminação de matérias orgânicas oriundas do processo de síntese uma vez que a presença destes radicais pode prejudicar as propriedades elétricas dos insumos finais. Neste estudo, procurou-se ter um cuidado especial com os carbonatos, já que é sabido que os radicais CO_2^- , quando presentes em determinados sólidos, sob excitação de radiação UV-Vis exibem luminescência [50] fato este que poderia acabar atrapalhando as análises dos dados de luminescência dos tantalatos obtidos neste projeto de pesquisa.

Através da análise por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 4, observou-se a presença de três bandas mais significativas. A banda na região de 500 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , referente à vibração da ligação M-O do retículo cristalino. A banda em aproximadamente 1300 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} é característica da presença de carbonatos nos pós.

Figura 4 - Espectros de infravermelho na região do visível para os pós de tantalato de lítio puro e dopado com diferentes concentrações de európio.



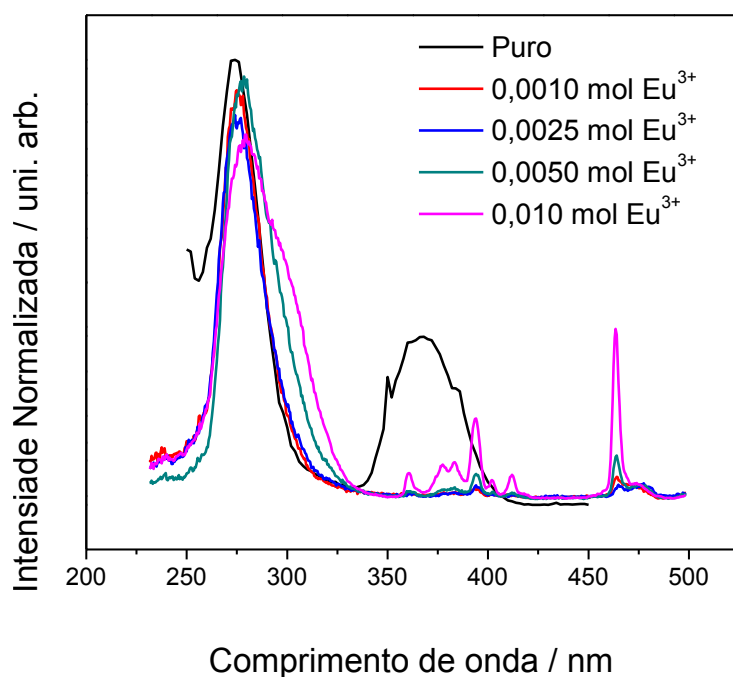
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.3 Espectroscopia de fotoluminescência

A fotoluminescência das amostras também foi medida. As medidas foram feitas na temperatura do nitrogênio líquido ($\sim 77\text{K}$). A Figura 5 representa o espectro de excitação das amostras de tantalato de lantânio puro e dopado com Eu^{3+} . São observadas diversas bandas de excitação. A banda encontrada próxima de 270nm ocorre devido às transições entre orbitais

moleculares característicos do íon oxigênio para o íon európio e é denominada de transferência de carga ligante metal. Ainda são observadas outras bandas finas, por volta de 460nm características do Eu^{3+} .

Figura 5 - Espectros de excitação, com comprimento de onda de emissão 474 nm, das amostras de tantalato de lantânio dopado com európio.

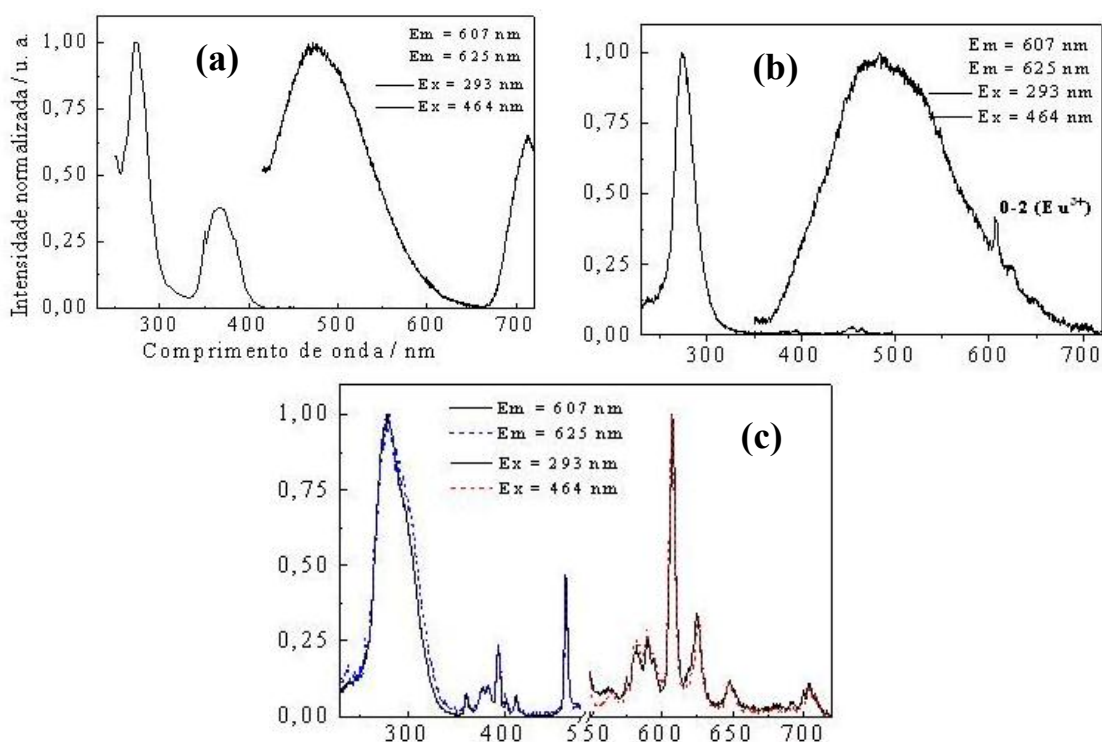


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

A emissão fotoluminescente no LaTaO_4 e $\text{LaTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Figura 6, pode ser dividida quanto a natureza da emissão: **(i)** emissão da matriz ou **(ii)** emissão de defeitos. A emissão da matriz está associada a transições do tipo $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$. Este tipo de emissão é observada no LaTaO_4 nominalmente puro e compostos $\text{LaTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com baixa concentração de Eu^{3+} . A emissão da matriz é caracterizada por uma banda larga assimétrica centrada em 480 nm. No composto nominalmente puro também podem ser observadas emissões relativas a defeitos do tipo V_O^* ou V_O , isto é, vacâncias monocarregadas de íon óxido e com menor probabilidade de vacâncias de íon óxido contendo dois elétrons. As bandas de emissão desse tipo de defeito aparecem centradas em torno de 700 nm. Como o LaTaO_4 apresenta polimorfismo, sendo obtido nas chamadas formas M' (P2/a), na qual o poliedro de Ta^{5+} é um tetraedro distorcido ou tipo M (fergusonita, I2/a), na qual o poliedro de Ta^{5+} é um octaedro distorcido, as emissões da matriz e dos defeitos V_O^* são compostas por pelos menos duas bandas.

Nos compostos dopados, isto é, $\text{LaTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ as bandas associadas à emissão dos defeitos V_O^* não podem ser precisamente atribuídas, pois na região de 700 nm, há sobreposição entre a sua emissão e parte das emissões associadas ao íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Nesses compostos as emissões intraconfiguracionais do Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (0-J) são observadas. A mais intensa é a emissão 0-2 (~612 nm), com as demais 0-0, 0-1, 0-3 e 0-4, sendo observadas com maior intensidade em compostos com maior concentração de Eu^{3+} (>0,25 mol.%). Nos compostos com baixa concentração de Eu^{3+} ($[\text{Eu}^{3+}] < 0,25$ mol.%), a banda 0-2 está sobreposta à emissão da matriz. Em baixas temperaturas, a forma M' é favorecida, e nas emissões do Eu^{3+} apenas um conjunto de bandas 0-J é observado. Apesar disso, como a cristalinidade é baixa no composto a 700°C, a largura a meia altura (FWHM) das bandas 0-J é maior nesse composto. A 900 e 1100°C, dois conjuntos de bandas 0-J são observados: um associado à forma M' (0-2 ~ 612 nm) e outro associado à forma M (0-2 ~ 625 nm). Com relação aos espectros de excitação, em todos os compostos dopados são observadas excitações do íon Eu^{3+} e da matriz.

Figura 6 - Espectros de excitação e emissão das amostras de LaTaO_4 puro e $\text{LaTaO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas a 1100 °C/3h: (a) LaTaO_4 puro, (b) $\text{LaTaO}_4 + 0,25\text{mol}/\% \text{Eu}^{3+}$.

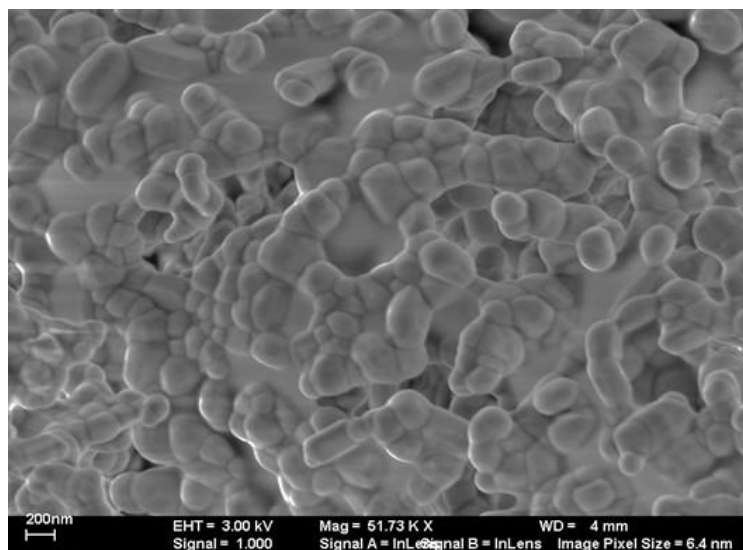


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.4 Microscopia eletrônica de alta resolução MEV/FEG

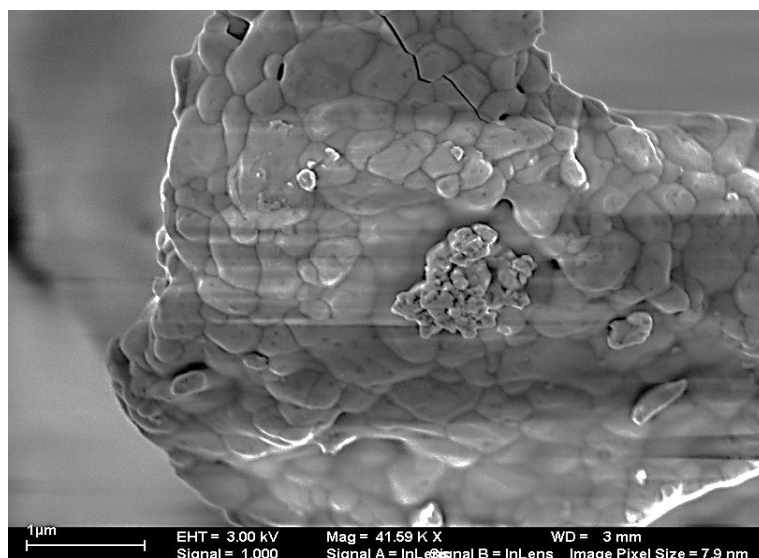
A morfologia dos pós de lantânio obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e pode ser observada nas Figuras 7, 8, 9 e 10. Analisando as imagens obtidas, percebe-se que as partículas apresentaram tamanhos que variaram de 300 a 500 nm e com o aumento da concentração de dopante, tem-se um aumento significativo no tamanho da partícula. Ainda é possível observar que a calcinação feita a 1100° causou uma leve sinterização no pó, que pode ser observada nas amostras com 0,5 mol.% de Eu e 1,0mol.% de Eu, já que estas mostram suas partículas mais unidas.

Figura 7 - Fotomicrografia do pó de LaTaO₄ puro calcinado a 1100 °C por 3 horas.



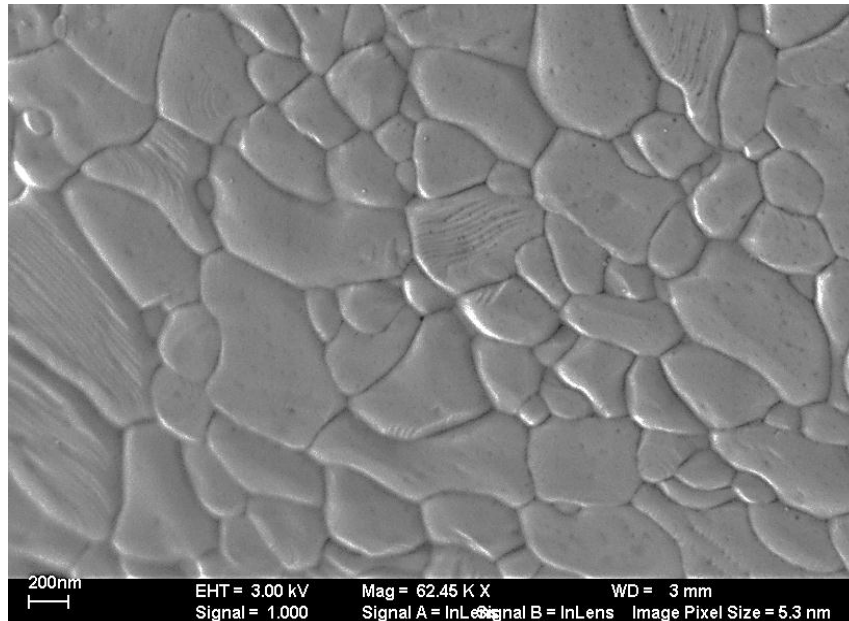
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 8 - Fotomicrografia do pó de LaTaO₄ + 0,25mol.% Eu³⁺ calcinado a 1100 °C por 3 horas.



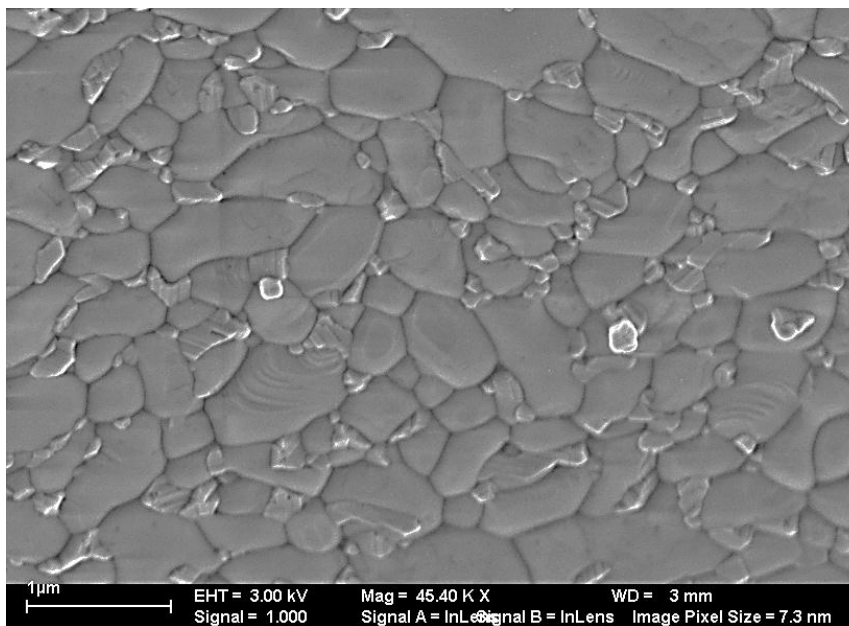
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 9 - Fotomicrografia do pó de $\text{LaTaO}_4 + 0,5\text{mol.}\% \text{Eu}^{3+}$ calcinado a 1100°C por 3 horas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 10 - Fotomicrografia do pó de $\text{LaTaO}_4 + 1,0\text{mol.}\% \text{Eu}^{3+}$ calcinado a 1100°C por 3 horas.



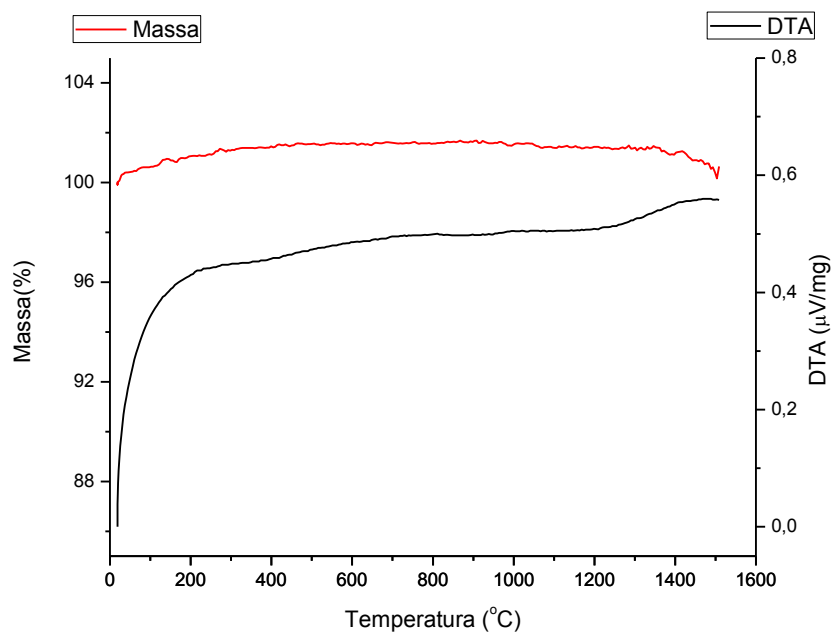
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Foi feita a análise de TG/DTA para entender melhor como as amostras se comportariam em altas temperaturas, condições estas usadas no processo de sinterização. Esta análise nos fornece a variação da massa da amostra (TG) e a variação de energia do sistema (DTA), ambos em função da temperatura. Na Figura 11 encontram-se os resultados obtidos, onde se pode observar que até 1500°C , a variação da massa do material é pequena, em torno de 0,6% de ganho de massa e a análise térmica diferencial mostra que o material sofre uma reação

exotérmica, possivelmente referente à queima de alguma matéria orgânica remanescente. Ainda é possível observar que o material não sofre fusão nessa faixa de temperatura, provando que a fase cristalina do material é mantida quando submetida às altas temperaturas.

Figura 11 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do pó de LaTaO_4 puro calcinado a 1100°C por 3 horas.

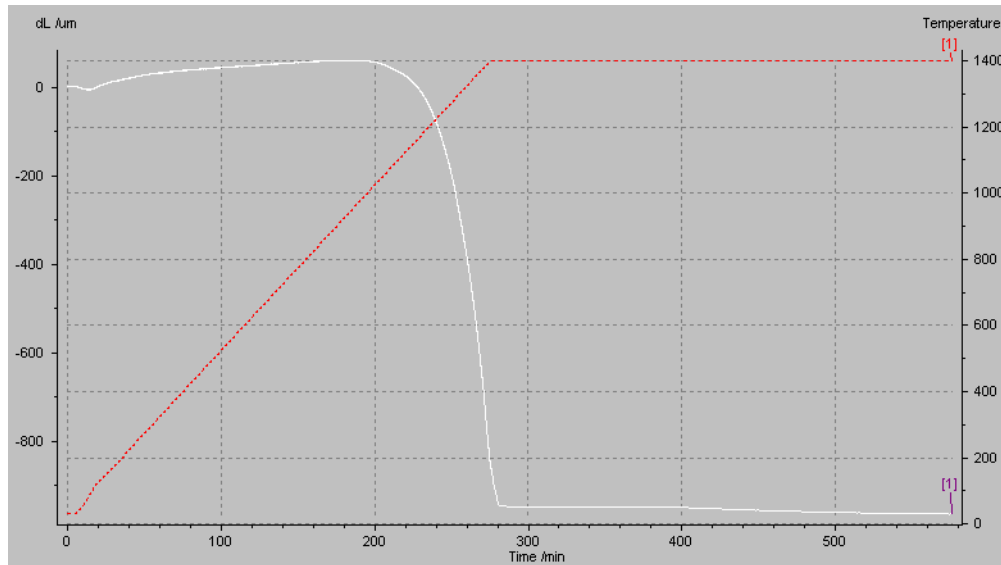


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.6 Dilatometria

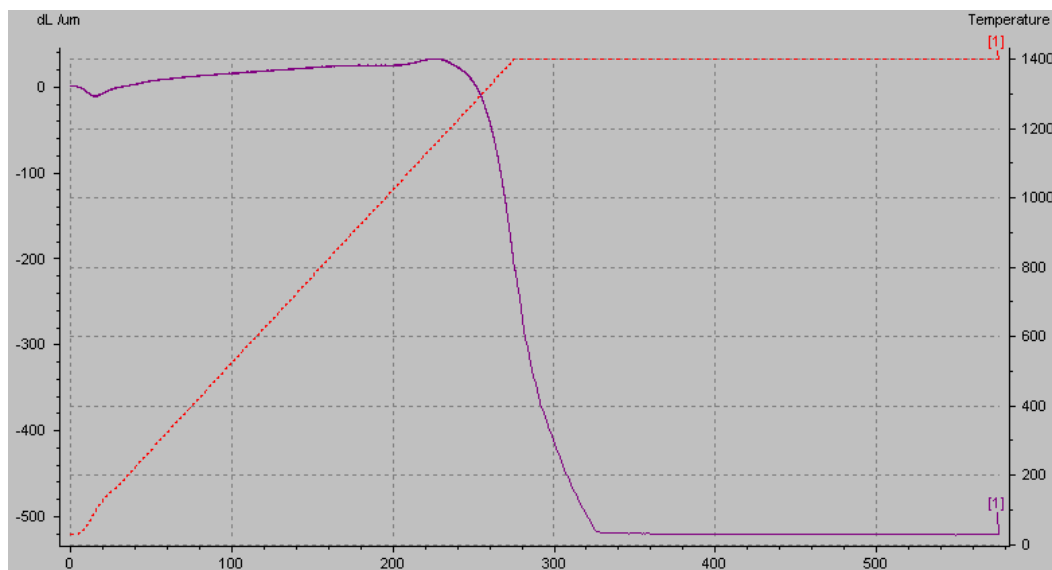
O pó de LaTaO_4 foi prensando em forma de pastilha e submetido a tratamento térmico em um forno equipado com análise dilatométrica para acompanhar o comportamento do material durante o processo de sinterização. A partir da análise das curvas de dilatometria representadas nas Figuras 12 ($\text{LaTaO}_4+0,1\text{mol.}\% \text{Eu}$) e Figura 13 ($\text{LaTaO}_4+0,5\text{mol.}\% \text{Eu}$), pode-se estabelecer a melhor temperatura que deve ser usada no processo de sinterização. É possível observar a retração das amostras a partir de 1100°C , sendo que a retração continua crescente até se estabilizar em 1400°C . Então esta foi a temperatura utilizada na sinterização do material. Como as amostras foram feitas com LaTaO_4 obtido a 900°C , devemos esperar uma menor retração das amostras obtidas a 1100°C , pois estas já apresentaram uma pequena sinterização comprovado pelas microscopias eletrônicas.

Figura 12 - Dilatometria do $\text{LaTaO}_4 + 0,1\text{mol\%Eu}$, obtido a 900°C .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 13 - Dilatometria do LaTaO_4 0,5mol % de Eu, obtido a 900°C .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.7 Compactação e sinterização

O pó de LaTaO_4 foi prensado em forma de pastilha e levado ao forno convencional a 1400°C por 1h a fim de obter um material sinterizado denso para posterior realização das medidas elétricas. As pastilhas foram colocadas em um cadinho tampado. Na tabela 2 encontram-se os valores das densidades das pastilhas antes e após sinterização. O valor da densidade relativa à verde (antes da sinterização) foi obtido através de cálculos usando a expressão $d=m/v$. a densidade após sinterização foi calculado usando o Método de Arquimedes.

Observando-se a Tabela 2 pode-se ver que o material puro e com 1,0mol.% de Eu^{3+} apresentaram as maiores densificações após a sinterização. Entretanto o valor destas ainda foi baixo quando comparados aos valores ideais de densidade após a sinterização que é em torno de 95%. A densificação é essencial para que as medidas elétricas sejam mais confiáveis, uma vez que fazendo medidas de um material pouco denso, os poros presentes dentro dos compactos estão sendo considerados como material.

Tabela 2- Densidades dos compactos de lantânio antes e após a sinterização.

Material	Densidade à Verde(%)	Densidade após sinterização(%)
LaTaO_4 Puro	51,52	83,05
$\text{LaTaO}_4 + 0,0010\text{Eu}$	52,49	72,89
$\text{LaTaO}_4 + 0,0025\text{Eu}$	52,16	70,25
$\text{LaTaO}_4 + 0,0050\text{Eu}$	52,59	72,40
$\text{LaTaO}_4 + 0,010\text{Eu}$	51,25	82,94

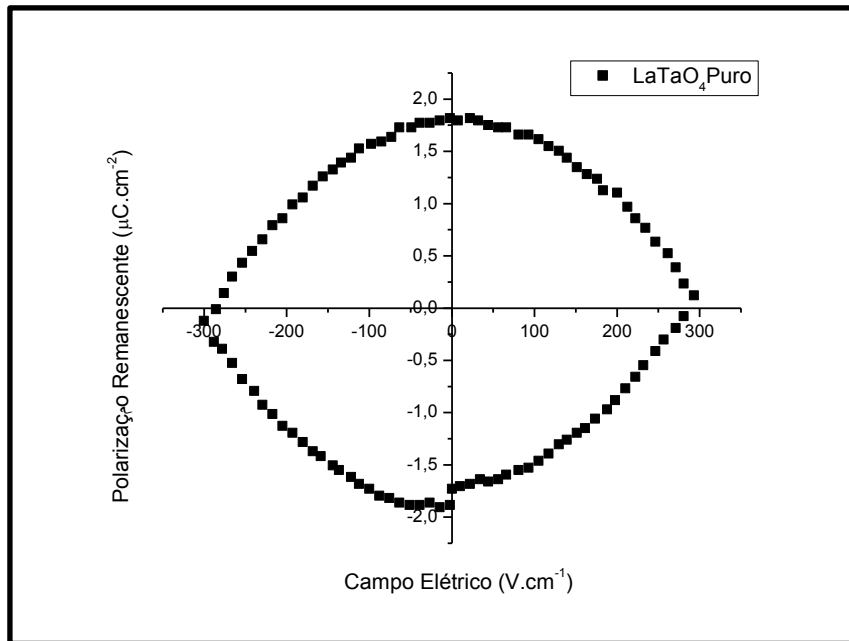
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.1.8 Histereses

Após a sinterização, os compactos foram lixados e polidos e em seguida foi feita a deposição dos eletrodos de ouro para contato elétrico tornando possíveis as medias de histerese.

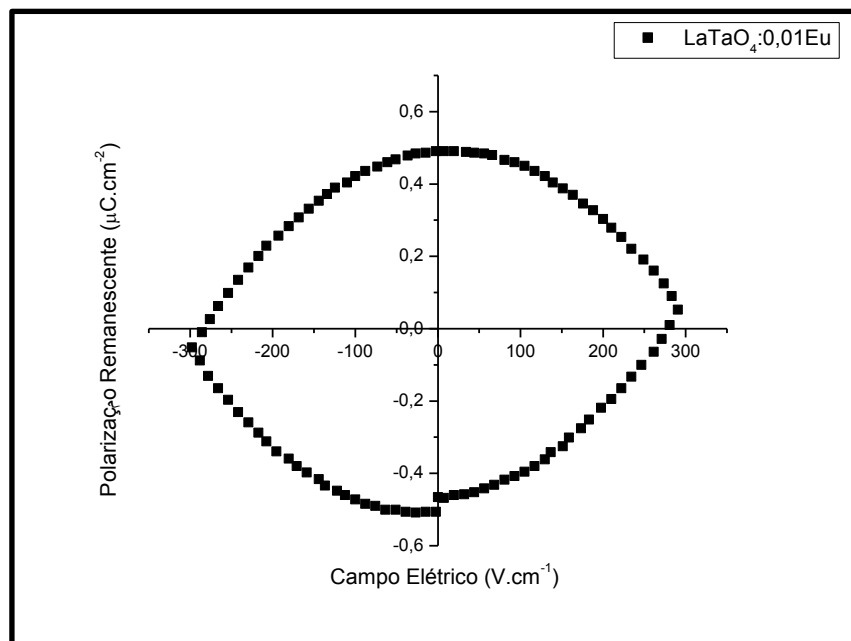
As amostras, pura e dopada com concentração de 1,0 mol % de Eu foram utilizadas para análise pois apresentaram maior densificação após a sinterização, isto porque a propriedade elétrica e propriedade de bulk, exige alta densidade. As curvas obtidas estão representadas nas Figuras 14 e 15. As medidas de histereses caracterizam um material não ferroelétrico. O laço de histerese arredondado e típico de polarização de cargas eletrônicas e ions, já que polarização de saturação e menor que a polarização remanescente. Portanto, uma vez que a densidade esta baixa a amostra apresenta, além dos dipolos elétricos, cargas espaciais eletrônicas e iônicas, sendo que estas mascaramo efeito ferroelétrico.

Figura 14 - Medida de histerese do LaTaO4 puro com campo variando de -330v a 300v.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 15 - Medida de histerese de LaTaO4+1mol.% Eu³⁺ com campo variando de -330v a 300v.



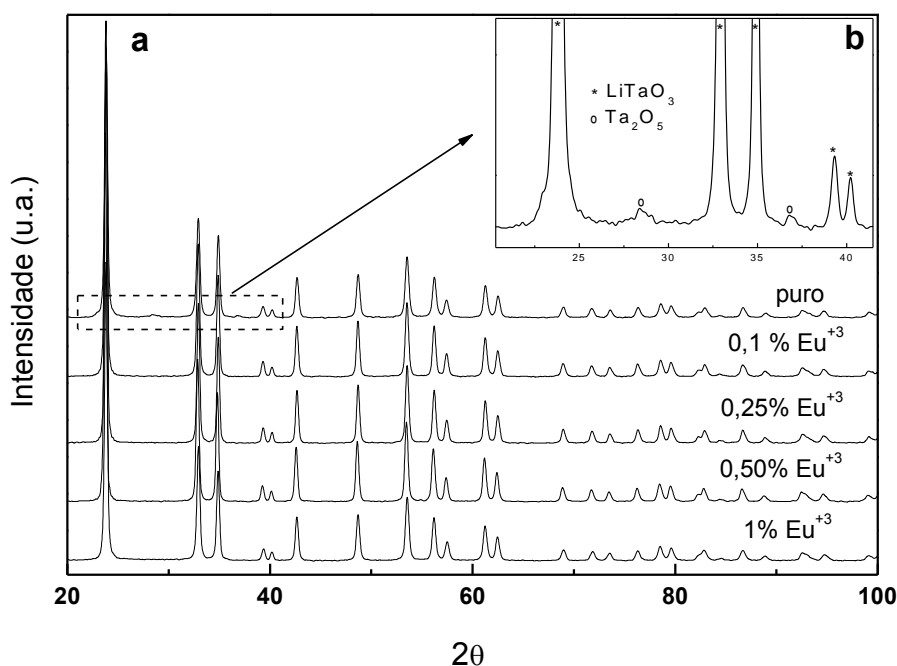
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.2 Resultados obtidos para os pós de LiTaO_3 dopados com Eu^{3+}

5.2.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X obtidos das amostras de LiTaO_3 puro e dopado com európio calcinados a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$ estão representados na Figura 16. A análise dos dados permitiu identificar que a fase cristalina foi obtida livre de fases secundárias, ficha ICSD 74-1454, indicando que o európio adicionado como dopante encontra-se inserido na rede do tantalato de lítio formando solução sólida. Pode-se observar que o composto puro apresenta um pequeno pico em $2\theta = 28^\circ$ identificado como Ta_2O_5 , fase esta que não se observa nas amostras dopadas, o que nos permite inferir que a adição de európio diminuiu a temperatura de formação da fase LiTaO_3 e também insere defeitos na rede que torna possível ao lítio permanecer na rede do tantalato.

Figura 16 - Difratogramas de raios X dos pós de tantalato de lítio puro e dopado com diferentes porcentagens molar de európio calcinados a 650°C por 3 horas.

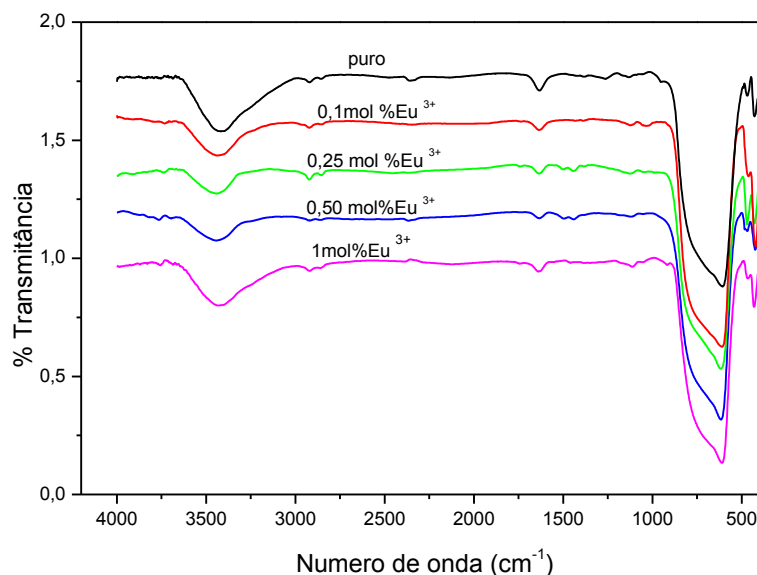


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Pela análise por espectroscopia na região do infravermelho, Figura 17, observa-se que o tempo e a temperatura de calcinação, $650^\circ\text{C}/3\text{h}$, permitiram obtenção da fase LiTaO_3 livre de matéria orgânica, principalmente de carbonatos, oriunda principalmente do processo de síntese.

Figura 17 - Espectroscopia na região do infravermelho visível dos pós de tantalato de lítio puro e dopado com diferentes concentrações de európio calcinados a 650 °C por 3 horas.

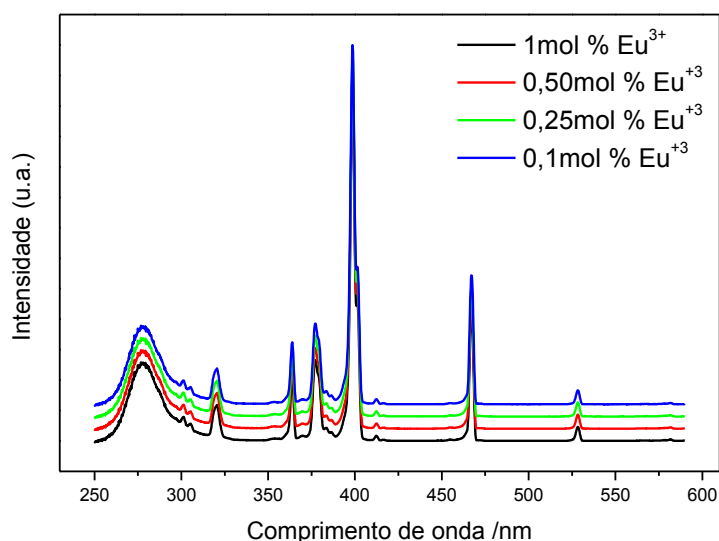


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.2.3 Espectroscopia de fotoluminescência

A fotoluminescência das amostras foi medida na temperatura do nitrogênio líquido (~77K). A Figura 18 representa o espectro de excitação das amostras de tantalato de lítio dopado com Eu^{3+} . São observadas diversas bandas de excitação. A banda encontrada próxima de 270 nm ocorre devido às transições entre orbitais moleculares característicos do íon oxigênio para o íon európio é denominada de transferência de carga ligante metal. São observadas outras bandas finas, atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f do íon Eu^{3+} , na região de 320 nm a 550 nm.

Figura 18 - Espectros de excitação, com comprimento de onda de emissão 625 nm, das amostras de tantalato de lítio dopado com európio calcinados a 650 °C por 3 horas.

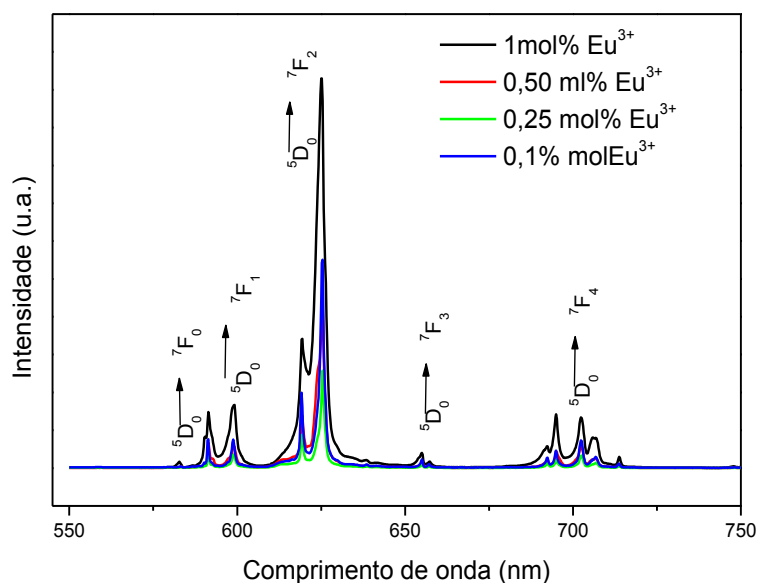


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Os espectros de emissão em função da concentração de európio estão mostrados na Figura 19. Estes espectros não apresentam variações significativas devido à variação na concentração do dopante. Quando a excitação é feita em 399nm, é possível observar um conjunto de linhas em aproximadamente 620 nm, correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que ocorre via dipolo elétrico forçado. Esta emissão possui intensidade consideravelmente superior àquelas centradas em 591 nm, referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que ocorre via dipolo magnético, indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente de baixa simetria [51]. Observa-se que para as concentrações de európio até 0,5mol% em mol a banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ apresenta-se desdobrada em linhas mais bem definidas que para a amostra com maior concentração de dopante (1 mol%). A baixa resolução do conjunto de linhas da banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, com o aumento de concentração de európio, deve estar relacionada com a ocupação de sítios da rede diferentemente distorcidos pela pequena mudança de distâncias de ligação. As bandas de emissão mais intensas observadas em 578, 653 e 703 nm correspondem às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente. Resultados semelhantes foram observados para o aluminato de zinco usando európio como dopante [52].

A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica que os íons Eu^{3+} ocupam pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão, uma vez que o centro de inversão torna esta transição proibida.

Figura 19 - Espectros de emissão, com comprimento de onda de excitação 399 nm, das amostras de tantalato de lítio dopado com európio calcinado a 600 °C por 3 horas.

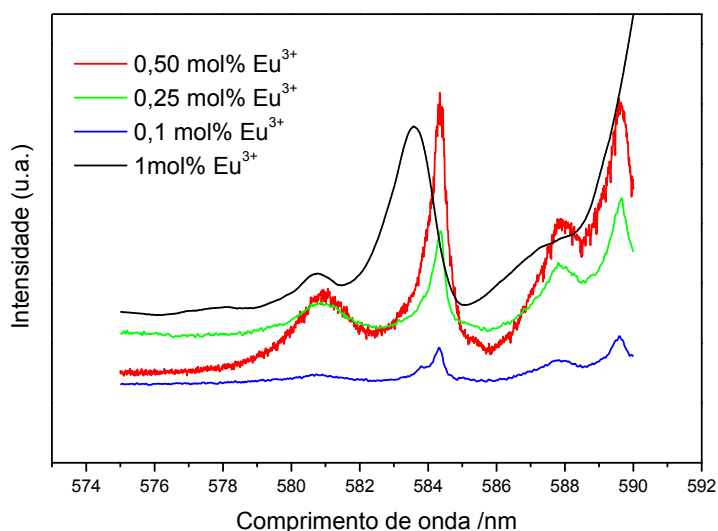


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Ampliando a região da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, Figura 20, para todas as concentrações de európio observa-se um desdobramento em duas bandas. Este desdobramento pode ser devido ao Eu^{3+} se encontrar em diferentes sítios não centro simétricos. Para as amostras dopadas com concentração de európio variando de 0,1 mol% a 0,50 mol% há duas bandas, uma em 580 nm, mais larga, e outra em torno de 584 nm, mais fina. Quando a concentração é de 1mol% de európio há um deslocamento da segunda banda para 583nm. Além deste deslocamento nota-se um alargamento não homogêneo da banda confirmado pelo aumento no valor da largura meia altura que passa de $\Delta\lambda = 1,07$ nm, amostra dopada com 0,1% em mol de európio, para $\Delta\lambda = 1,48$ nm quando amostra é dopada com 1% em mol de európio. Este alargamento não homogêneo é reflexo das pequenas distorções na vizinhança do íon európio. O pequeno deslocamento pode estar associado à ocupação de um sítio na rede diferente do que é visto sendo ocupado para as menores concentrações de európio.

Outra observação importante neste espectro é que para a concentração de 0,1 mol% há um desdobramento da banda situada em 584nm. Isto indica que em baixas concentrações o európio consegue “enxergar” dois sítios bem próximos o que não é observado para as amostras com maiores concentrações. Portanto para o uso como sonda estrutural a melhor concentração de európio é a de 0,1% em mol uma vez que o alargamento das bandas, devido ao aumento na concentração de európio dificulta uma análise mais precisa.

Figura 20 - Espectros de Emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dos íons Eu^{3+} das amostras de tantalato de lítio dopado com Eu^{3+} calcinadas a 600 °C por 3h, comprimento de onda de excitação 399 nm.

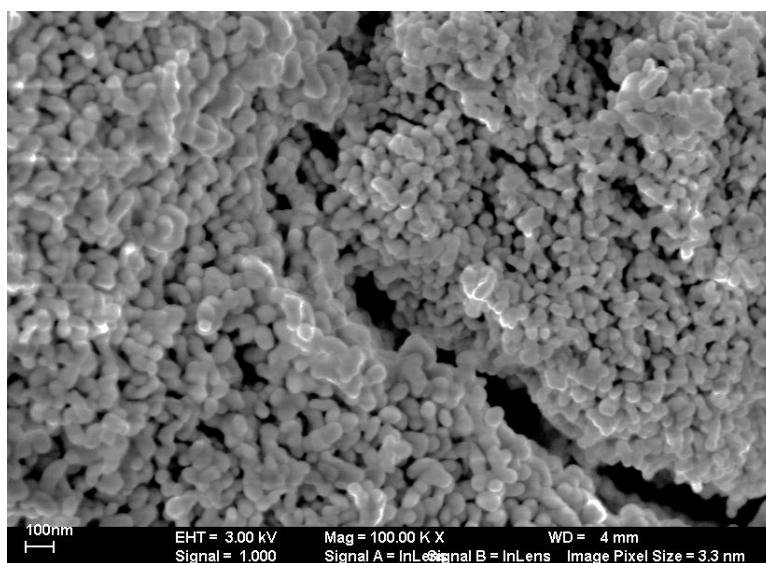


Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.2.4 Microscopia eletrônica de alta resolução MEV/FEG

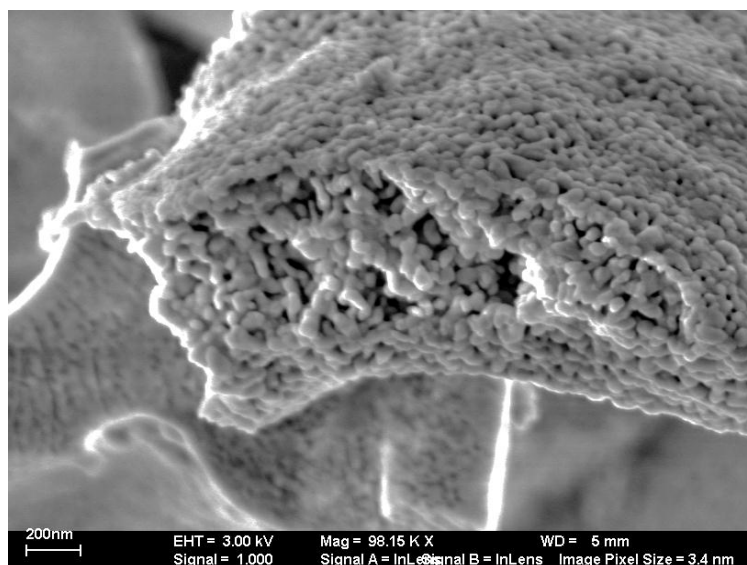
A morfologia dos pós de lítio obtidos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e pode ser observada, Figuras 21, 22, 23 e 24. Analisando as imagens obtidas, percebe-se que as partículas apresentaram tamanhos que variaram de 30 a 50 nm mostrando-se menores que as partículas de tantalato de lantânio, com o aumento da concentração de dopante, nenhuma variação significativa no tamanho da partícula foi observada.

Figura 21 - Fotomicrografia do pó de LiTaO_3 puro calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.



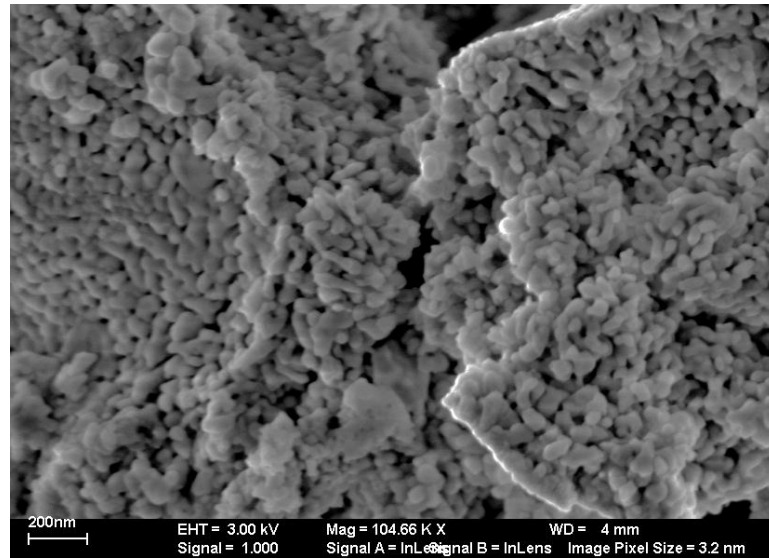
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 22 - Fotomicrografia do pó de $\text{LiTaO}_3 + 0,1\text{mol\% Eu}^{3+}$ calcinado a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.



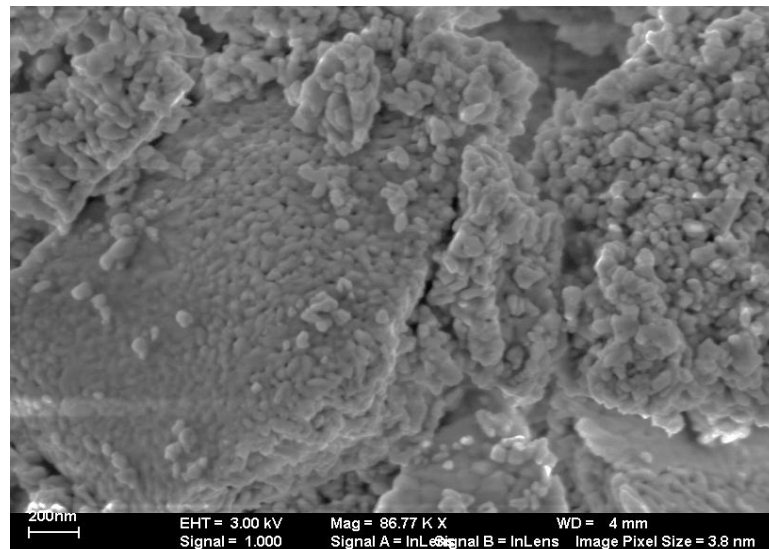
Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 23 - Fotomicrografia do pó de $\text{LiTaO}_3 + 0,5\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ calcinado a 650°C por 3 h.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

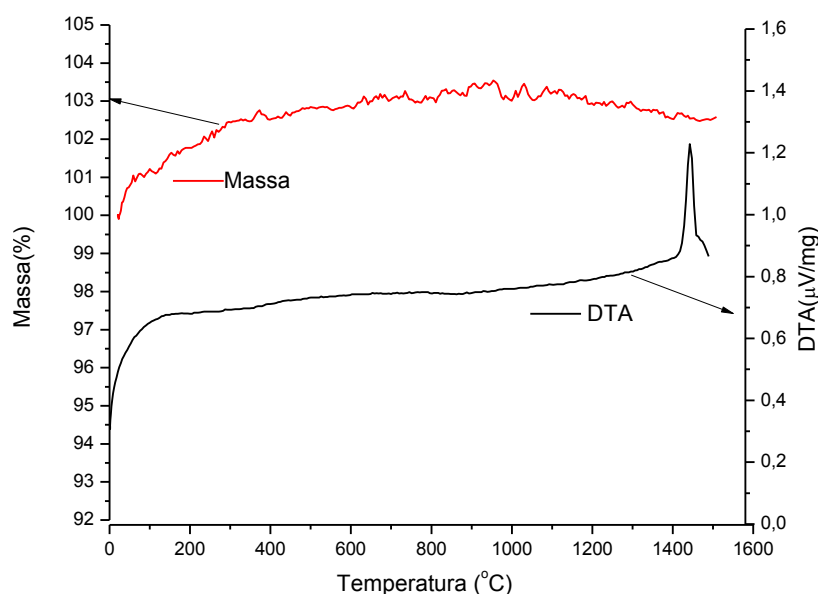
Figura 24 - Fotomicrografia do pó de $\text{LiTaO}_3 + 1\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ calcinado a 650°C por 3h.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Para entender o comportamento do material em altas temperaturas foi feita a análise de TG/DTA que indica a variação da massa da amostra (TG) e a variação de energia do sistema (DTA), ambos em função da temperatura.

Figura 25 - Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) do pó de LiTaO_3 puro calcinado a 650°C por 3 h.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Na Figura 25 encontram-se os resultados obtidos. Pode observar que até 1500°C , houve um aumento da massa do tantanlato de lantânio, por volta de 2,5% e a análise térmica diferencial mostra que o material, por volta de 1400°C apresenta uma variação de energia exotérmica no sistema Tal fenomeno indica que o material sofreu fusão na temperatura citada, portanto a temperatura para a sinterização foi menor que a temperatura de 1400°C portanto, utilizou se 1300°C .

5.2.5 Compactação e sinterização

O pó de LiTaO_3 foi prensado em forma de pastilha e levado ao forno convencional a 1300°C por 2 horas a fim de obter um material sinterizado denso para posterior realização das medidas elétricas. As pastilhas foram colocadas em um cadinho tampado. Na tabela 3 encontram-se os valores das densidades das pastilhas antes e após sinterização. O valor da densidade relativa à verde (antes da sinterização) foi obtido através de cálculos usando a expressão $d=m/v$ a densidade após sinterização foi calculado usando o Método de Arquimedes.

Tabela 3 - Densidades dos compactos de LiTaO_3 antes e após a sinterização a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

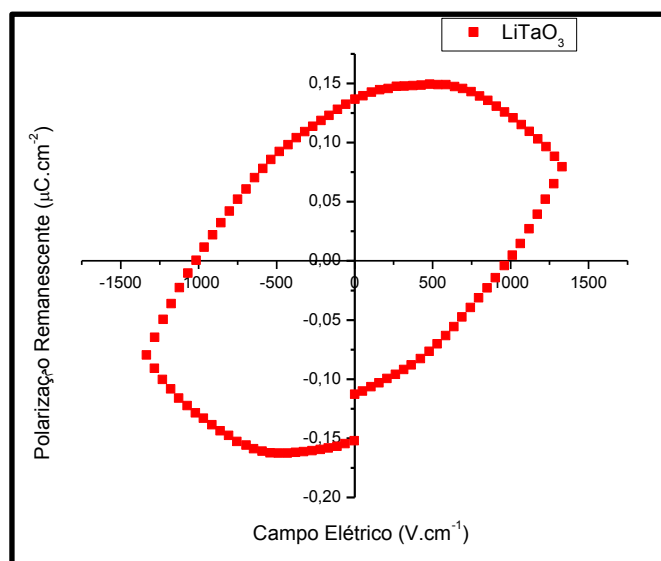
Material	Densidade à Verde(%)	Densidade após sinterização(%)
LiTaO_3 Puro	54,03	82,17
$\text{LiTaO}_3+0,0010\text{Eu}$	52,42	71,66
$\text{LiTaO}_3+0,0025\text{Eu}$	54,29	70,69
$\text{LiTaO}_3+0,0050\text{Eu}$	51,39	79,07
$\text{LiTaO}_3+0,010\text{Eu}$	58,39	75,08

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

5.2.6 Histereses

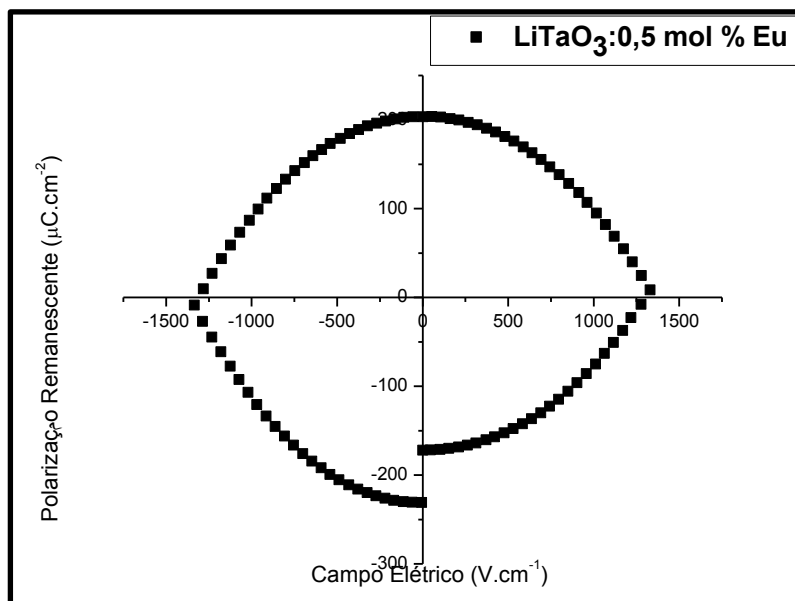
Após a sinterização os compactos foram lixados e polidos e em seguida foi feita a deposição dos eletrodos de ouro para o contato elétrico tornando possíveis as medidas de histerese. As amostras, pura e dopada com concentração de $0,5\text{mol.}\%$ de Eu foram utilizadas para análise por apresentarem maior densificação. As curvas obtidas estão representadas nas Figuras 26 e 27. O tantalato de lítio puro apresentou características ferroelétricas, entretanto sua polarização remanescente é menor que a polarização de saturação, indicando que o material, mesmo apresentando alinhamento dos dipolos elétricos, apresenta também cargas espaciais elétricas e iônicas, estas cargas geram o círculo de histerese arredondado. A adição do dopante fez com que o material não apresentasse mais a característica ferroelétrica, passando a ter características de condutor, como as amostras de tantalato de lantânio.

Figura 26 - Medida de histerese de LiTaO_3 puro com voltagem variando de -1350V a 1350V .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

Figura 27 - Medida de histerese de $\text{LiTaO}_3 + 0,5\text{mol}\%$ de Eu^{3+} com voltagem variando de -1350V a 1350V .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2011.

6 Conclusões

6.1 LaTaO_3

O tempo de 3 horas e a temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ permitiram a obtenção do LaTaO_4 cristalino livre de fases secundárias e de matéria orgânica, o tamanho de partícula obtido para os pós calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas está na faixa de 300 a 500 nm, sendo que o aumento na concentração de európio resultou num aumento nos tamanhos das partículas e promoveu a sinterização.

Através da fotoluminescência observou-se a emissão da matriz do LaTaO_4 , caracterizado por uma banda larga assimétrica centrada em 480 nm. Observar – se também as emissões características do dopante Eu, para concentração superior a 0,50 % em mol.

As medidas de histerese ferroelétrica indicaram que a adição do dopante diminuiu a concentração de cargas espaciais tornando a histerese menos redonda.

6.2 LiTaO_3

O tempo de 3 horas e a temperatura de 650°C , permitiram a obtenção do LiTaO_3 cristalino, livre de fases secundárias e de matérias orgânicas, principalmente de carbonatos;

Os pós apresentaram tamanho de partícula em torno de 30 a 50 nm, sendo que o aumento de európio não resultou em mudanças significativas.

Através da fotoluminescência foi possível observar as emissões características do dopante. A matriz do material não apresenta emissão característica.

Nas medidas de histerese ferroelétrica observou-se que com a adição do dopante, o material perde a característica ferroelétrica e passa ter a característica de condutor.

7. Referências Bibliográficas

1. CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de materiais uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, cap. 1, 2008.
2. CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de materiais uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, cap. 12, 2008.
3. SHACKELFORD, J. F. **Introduction to materials science for engineers**. New Jersey: Prentice-Hall, 1996.
4. 4. CURIE, J.; CURIE, P. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihèdres à faces inclinées. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 91, p. 294-295, 1880.
5. LIPPMANN, G. On the principle of energy conservation. **Analysis Chemistry and Physics**, v. 24, p. 145-178, 1881.
6. LANGEVIN, P. **Improvements relating to the emission and receptions of submarine waves**. French Patent 505.703, 1920.
7. ROBERTS, S. Dielectric and piezoelectric property of barium titanate. **Physics Review**, v.71, n. 12, p. 890-895, June 1947.
8. EIRAS, J. A. **Materiais piezoelétricos**. São Paulo: AlphaMidia Assessoria Fonográfica, 2004. cap. 2, 34p.
9. JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 6, p. 809-810, Mar. 1954.
10. JAFFE, B.; ROTH, R. S.; MARZULLO, S. Properties of piezoelectric ceramics in the solid solution series lead titanate- lead zirconate- lead oxide: tin oxide and lead titanate-lead hafnate. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 55, n. 4, p. 239-254, 1955.

11. JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971. 317 p.
12. ZUEV, M. G.; LARINOV, L. P. Rare-Earth Compounds with Simple and Complex Group V Transition- Metal Anions: Synthesis, Composition, Structure, and Properties. **Inorganic Materials**, v. 36, n. 8, p 855-856, Aug. 2000.
13. MOON, J.; CARASSO, M. L.; ADAIR, J. H.; KRARUP, H. G.; KERCHNER, J. A. Particle-shape control and formation mechanisms of hydrothermally derived lead titanate. **Journal Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 866-875, Mar. 1999.
14. MOON, J.; KERCHENER, J. A.; KRARUP, H.; ADAIR, J. H. Hydrothermal synthesis of ferroelectric perovskites from chemically modified titanium isopropoxide and acetate salts. **Journal Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 425-435, Mar. 1999.
15. PETERSON, C. R.; SLAMOVICH, E. B. J. Effect of processing parameters on the morphology of hydrothermally derived PbTiO_3 powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7 p. 1702-1710, July 1999.
16. ROEDER, R. K.; SLAMOVICK, E. B. J. Stoichiometry control and phase selection in hydrothermally derived $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 7, p. 1665-1675, July 1999.
17. KANG, Y. C.; PARK, S. B. Morphology Control of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ Particles: The Use of Colloidal Solution Obtained from Alkoxide Precursor in Spray Pyrolysis. **Journal of the Electrochemical**, v. 31, n. 26, June 2000.
18. MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. **Electroceramics: Materials, Properties and Applications**. Londres: Chapman & Hall, 1993.
19. SPRAGUE ELECTRIC Co. (USA). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n. 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.

20. CHABINYC, M. L.; WONG, W. S.; ARIAS, A. C.; READY, S.; LUJAN, R. A.; DANIEL, J. H.; KRUSOR, B.; APTE, R. B.; SALLEO, A.; STREET, R. A. Printing methods and materials for large-area electronic devices. **Proceeding of the IEEE**, v. 93, n. 8, p. 1491-1499, Aug. 2005.
21. LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 69, n. 12, p. 1251151-1251157, Mar. 2004
22. HOLNHOLZ, D.; MACDIARMID, A. G. Line Patterning of conducting polymers: new horizons for inexpensive, disposable electronic devices. **Synthetic Metals**, v. 121, n. 1-3, p. 1327-1328, Mar. 2001.
23. SHIMIZU, K.; ITOH, S.; HATAMACHI, T.; KODAMA, T.; SATO, M.; TODA, K.; Photocatalytic Water Splitting on Ni-Intercalated Ruddlesden-Popper Tantalate $\text{H}_2\text{La}_2/3\text{Ta}_2\text{O}_7$. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 20, p. 5161-5166, Aug. 2005.
24. OSTERLOH, F. E., Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 1, p. 35-54, Dec. 2007.
25. ABE, R., HIGASHI, M., ZOU, Z. G., SAYAMA, K., ABE, Y., ARAKAWA, H., Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 over Ln_3TaO_7 and Ln_3NbO_7 (Ln: Y, Yb, Gd, La): Effect of Crystal Structure on Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 3, p. 811-814, Dec. 2003.
26. ROOF, I. P.; PARK, S.; VOGT, T.; RASSOLOV, V.; SMITH, M. D.; OMAR, S.; NINO, J.; zur LOYE, H.-C. Crystal Growth of Two New Niobates, La_2KNbO_6 and Nd_2KNbO_6 : Structural, Dielectric, Photophysical and Photocatalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 10, p. 3327-3335, May 2008.

27. MACHIDA, M.; YABUNAKA, J.; KIJIMA, T. Synthesis and Photocatalytic Property of Layered Perovskite Tantalates, $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Pr, Nd, and Sm). **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 3, p. 812-817, Feb. 2000.
28. HAUGSRUD, R.; NORBY, T. Proton conduction in rare earth ortho-niobates and orthotantalates. **Nature Materials**, v. 5, n.3, p. 193-196, Feb. 2006.
29. MOKKELBOST, T.; ANDERSEN, Ø.; STRØM, R. A.; WIİK, K.; GRANDE, T.; EINARSRUD, M.-A. High temperature proton conducting LaNbO_4 -based materials. Powder synthesis by spray pyrolysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3395-3400, Nov. 2007.
30. THANGADURAI, V.; ADAMS, S.; WEPPNER, W.; Crystal Structure Revision and Identification of Li^+ -Ion Migration Pathways in the Garnet-Like $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M: Nb, Ta) Oxides. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 16, p. 2998-3006, July 2004.
31. VAN, L., ECHELMAYER, T.; MEYER H.-W.; WILMER, D. The mechanism of Li-ion transport in the garnet $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.9, p. 3298-3303, May 2007.
32. PANG, T.; CAO, W.; FU, Y.; LUO, X. Up-conversion luminescence of trivalent-rare earth ion-doped LnTaO_4 (Ln = Y, Gd, La). **Materials Letter**, v. 62, n. 16, p. 2500-2502, June 2008.
33. BLASSE, G.; LAMMERS, M. J. J.; VERHAAR, H. C. G.; BRIXNER, L. H.; TORADI, C. C. Torardi. The luminescence of trigonal bipyramidal NbO_5^{5-} and TaO_5^{5-} and a comparison with other niobates and tantalates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 258-261, Nov. 1985.
34. BRIXNER, L. H.; CHEN, H. Y. On the structural and luminescent properties of M^{3+} - LnTaO_4 rare-earth tantalates. **Journal of Electrochemical Society**, v. 130, n. 12, p. 2435-2443, June 1983.

35. HSIAO, Y. J.; FANG, T. H.; CHANG, Y. S.; CHANG, Y. H.; LIU, C. H.; JI, L. W.; JYWE, W. Y. Structure and luminescent properties of LaNbO_4 synthesized by sol-gel process. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 866-870, Oct. 2007.
36. IDA, S.; OGATA, C.; EGUCHI, M.; YOUNGBLOOD, W. J.; MALLOUK, T. E.; MATSUMOTO, Y. Photoluminescence of Perovskite Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Oxides, $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, KLnNb_2O_7 , and $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$ (Ln:Lanthanide Ion). **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 22, p. 7052-7059, May 2008.
37. DERENZO, S. E.; WEBER, M. J.; BOURRET-COURCHESNE, E.; KLINTENBERG, M. K. The quest for ideal inorganic scintillators. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 505, n. 1-2, p. 111-117, June 2003.
38. BLASSE, G.; DIRKSEN, G. J.; BRIXNER, L. H.; CRAWFORD, M. K. Luminescence of Materials based on LuTaO_4 . **Journal of Luminescence**, v. 209, n. 1-2, p. 1-6, Jul. 1994.
39. MATHIAS, B. T.; REMEIK, J. P. Ferroelectricity in the ilmenite structure. **Physical Review**, v. 76, n. 12, p. 1886-1887, Dec. 1949.
40. ABRAHAMS, S. C.; REDDY, J. M.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric lithium niobate 3 Single crystal X ray diffraction study at 24 °C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 27, n. 6-7, p. 997-1012, June-July 1966.
41. ABRAHAMS, S. C.; HAMILTON, W. C.; REDDY, J. M. Ferroelectric lithium niobate 4 Single crystal neutron diffraction study at 24 °C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 27, n. 6-7, p. 1013-1018, June-July 1966.
42. XIA, Z. R.; CUI, K.; XU, J. Y. **Piezoelectr Acoustoopt**, v. 26, p. 126-128, 2004
43. KITAMURA, K.; YAMAMOTO, J. K.; IYI, N.; KIMURA, S.; HAYASHI, T. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system. **Journal of Crystal Growth**, v. 116, n. 3-4, p. 327-332, Feb 1992.

44. GOPALAN, V.; MITCHELL, T. E.; FURUKAWA, Y.; KITAMURA, K. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 16, p. 1981-1983, April 1998.
45. BATCHKO, R. G.; SHUR, V. Y.; FEJER, M. M.; BYER, R. L. Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 12, p. 1673-1675, Sept. 1999.
46. GAHAGAN, K. T.; GOPALAN, V.; ROBINSON, J. M.; JIA, Q. X.; MITCHELL, T. E.; KAWAS, M. J.; SCHLESINGER, T. E.; STANCIL, D. D. Integrated Electro-Optic Lens/Scanner in a LiTaO₃ Single Crystal. **Applied Optics**, v. 38, n.7, p. 1186-1190, Mar. 1999.
47. WENDLANT, W. W. **Thermal methods of analysis**. 2ed. New York: Jonh Wiley Interscience, p. 505, 1974.
48. DEGEN, J.; SCHMIDTKE, H.; STOYANOVA, R.; ANGELO, S.; ATANASOV, M. Emission spectra of CO₂-radicals, stabilized in SrCO₃ obtained by thermal decomposition of SrC₂O₄.H₂O. **Chemical Physics**, v. 147, n. 2-3, p. 415-420, Nov 1990.
49. LASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
50. HANNA, M. W; BENJAMIN, W. A. **Quantum mechanics in chemistry**. New York: Anybook Ltd, 1969.
51. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
52. HANNA, M. W. In: Benjamin, W. A. **Quantum mechanics in chemistry**. New York: [s.d.], 1969.