

DIOGO PASCHOALINI VOLANTI *

Estudo do grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela
influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas.

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

Orientador: Elson Longo

* Bolsista da FAPESP (Proc. Nº 05/58421-5)

Araraquara

FICHA CATALOGRÁFICA

V899e Volanti, Diogo Paschoalini
Estudo no grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas / Diogo Paschoalini Volanti.
-- Araraquara : [s.n], 2007
79 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Elson Longo da Silva

1. Materiais. 2. Fotoluminescência. 3. Európio 4. Microondas. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

SÚMULA CURRICULAR

Nome: DIOGO PASCHOALINI VOLANTI

Formação Acadêmica

- **2001-2004:** Bacharel em Química. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.
- **2005:** Licenciado em Química. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Brasil.

Artigos completos publicados em periódicos

- **VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SIMÕES, A. Z.; KEYSON D. LONGO, V. M.; de FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; de VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.** Photoluminescent behavior of SrBi₂Nb₂O₉ powders explained by means of β -Bi₂O₃ phase. **Applied Physics Letters**, v. 90, n.26, p.1913-1915, 2007.
- **KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L. S. ; SIMÕES, A. Z., SOUZA, I. A.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.** Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n.1-3, p. 316-319, 2007.

Artigos aceitos para publicação

- **VOLANTI, D.P.; KEYSON D.; CAVALCANTE L. S.; SIMÕES A. Z.; VARELA J. A; LONGO E.** Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructures processing by a domestic hydrothermal microwave. **Journal of Alloys and Compounds**, *IN-PRESS*, 2007.
- **KEYSON, D., VOLANTI, D.P., CAVALCANTE L. S.; SIMÕES A. Z.; VARELA J. A; LONGO E.** CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. **Materials Research Bulletin**, *IN-PRESS*, 2007.

Textos em jornais de notícias

- **VOLANTI D.P.**, Nanotecnologia: vamos construir com átomos e moléculas! **O Imparcial**, Araraquara - SP, p. 2 - 2, 26 abr. 2006.

Participações em Congressos

- **V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: “Photoluminescence at room temperature in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders obtained by soft chemistry route”. Florianópolis-SC (Brasil). Apresentação em Poster. 2006
- **V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: “Microsphere Organization of CuO Nanostructured synthesized by hydrothermal method”. Florianópolis-SC (Brasil). Apresentação em Poster. 2006
- **III Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: “Preparation of Tungsten-Doped $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Thin Films by Soft Chemical Route”. Foz do Iguaçu-PR (Brasil). Apresentação em Poster. 2004

DEDICATÓRIA

À Renata por todo o amor.

À minha família pelo apoio e confiança.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelas lições de vida.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos amigos do LIEC pela ajuda neste trabalho.

À UFSCar e ao IQ-UNESP pela minha formação.

Aos amigos da Graduação do DQ-UFSCar pela amizade.

Às cidades de São Carlos e Araraquara pelo acolhimento.

Aos Amigos e funcionários do IQ-UNESP pela cordialidade.

Ao professor Prof. Dr. Pizani pela ajuda nas medidas de fotoluminescência.

EPÍGRAFE

“A ordem é o prazer da razão, mas a desordem é a delícia da imaginação”.

André Malraux

RESUMO

Neste trabalho obteve-se os compostos $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) e $\text{Eu}_{0,01}\text{Sr}_{0,99}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN:Eu) pelo método dos precursores poliméricos e suas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas foram caracterizadas por análise térmica (TG/DTA), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de UV na região do visível (UV-vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Dessa forma, foi possível verificar a presença das fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ortorrômbico) nas amostras e estudar a organização estrutural no material, bem como também discutir a diferença do tratamento térmico por forno convencional em relação ao forno de microondas. Além disso, o estudo por difração de raios X mostrou a co-existência das fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ em determinadas temperaturas de calcinação do material em forno convencional, o que não foi observado em forno de microondas ou quando as amostras estavam dopadas com európio. A espectroscopia Raman foi uma ferramenta importante para caracterizar os compostos à curta distância de acordo com as temperaturas de calcinação das amostras. Por intermédio das medidas de UV-vis verificou-se a presença de estados intermediários na região do “gap” gerados por defeitos estruturais nos compostos. Ademais, as medidas de fotoluminescência forneceram resultados qualitativos no estudo do grau de ordem-desordem no SBN e SBN:Eu processados em forno convencional e microondas. Por fim, a microscopia eletrônica de varredura permitiu visualizar a morfologia das amostras, bem como determinar a presença de fases intermediárias.

Palavras-chaves: $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, fotoluminescência, európio, microondas.

ABSTRACT

In this work $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) and $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{0.99}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN:Eu) were prepared by the polymeric precursor method and their thermal, structural and morphologic properties were characterized by thermal analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman), UV-visible spectroscopy (UV-vis) and scanning electron microscope (SEM). In this way, it was possible to verify the presence of the $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (orthorhombic) phases in SBN, being possible to study the structural organization in the material. In addition, we investigated the differences between the conventional and the microwave oven thermal treatment. The XRD results suggest that the SBN heat treated in a conventional oven crystallizes with a $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ phases. On the other hand, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase was not observed when samples were microwave treated or europium doped. Moreover, FT-Raman was an important tool to characterize the material at the short-range order, allowing to study structural variations, being in agreement with the annealing of the samples. UV-vis measurements indicate intermediates states in the band gap due to structural defects in the compounds. The PL measurements was a qualitative tool in the study of the order-disorder of the SBN and SBN:Eu processing in conventional and microwave furnace. Finally, the SEM allowing to show the morphology of the samples, as well as to establish intermediate phases.

Keywords: $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, photoluminescence, europium, microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da fase Aurivillius $n=2$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, grupo espacial $A2_1am$ [7].	3
Figura 2. Reações elementares descritas pelo método dos precursores poliméricos.	5
Figura 3. Níveis de energia do íon Eu^{3+} [23].	9
Figura 4. Diagrama esquemático de um magnétron: (a) visão frontal (b) visão lateral [29].	14
Figura 5. Esquema do aparato desenvolvido para a preparação de pós cerâmicos [48].	23
Figura 6. Curvas TG/DTA da decomposição térmica do pó precursor do SBN.	26
Figura 7. Curvas TG/DTA da decomposição térmica do pó precursor do SBN:Eu.	27
Figura 8. Difratogramas de raios X das amostras do SBN calcinadas em FC.	29
Figura 9. Difratogramas de raios X das amostras do SBN calcinadas em FC.	29
Figura 10. Espectro Raman das amostras do SBN calcinadas em FC.	32
Figura 11. Espectro Raman das amostras do SBN calcinadas em MO.	34
Figura 12. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 400°C em FC.	36
Figura 13. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 450°C em FC.	36
Figura 14. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 500°C em FC.	36
Figura 15. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 550°C em FC.	36
Figura 16. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 600°C em FC.	37
Figura 17. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 650°C em FC.	37
Figura 18. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 700°C em FC.	37
Figura 19. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 400°C em MO.	38
Figura 20. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 450°C em MO.	38
Figura 21. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 500°C em MO.	38
Figura 22. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 550°C em MO.	38
Figura 23. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 600°C em MO.	39
Figura 24. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 650°C em MO.	39
Figura 25. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 700°C em MO.	39
Figura 26. Espectros de FL das amostras do SBN, calcinadas em FC.	41
Figura 27. Espectros de FL das amostras do SBN calcinadas em MO.	42
Figura 28. Imagens de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN tratados em FC calcinados a: (a) 400°C , (b) 450°C , (c) 500°C , (d) 550°C , (e) 600°C , (f) 650°C e (g) 700°C .	45
Figura 29. Imagem de MEV da amostra do SBN, calcinada a 450°C em FC e com aumento de 2.000 vezes, com as regiões em que foram feitas análises de EDX.	46
Figura 30. EDX da região 1 da amostra do SBN, tratada a 450°C em FC.	47
Figura 31. EDX da região 2 da amostra do SBN, tratada a 450°C em FC.	47
Figura 32. EDX da região 3 da amostra do SBN, tratada a 450°C em FC.	47
Figura 33. Imagem de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN tratados em MO por 10 minutos, calcinados a: (a) 400°C , (b) 450°C , (c) 500°C , (d) 550°C , (e) 600°C , (f) 650°C e (g) 700°C .	49
Figura 34. Difratogramas de raios X das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.	52

Figura 35. Difratoformas de raios X das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.....	52
Figura 36. Espectro Raman das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.....	53
Figura 37. Espectro Raman das amostras do SBN:Eu calcinadas em MO.....	54
Figura 38. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 400°C em FC.	56
Figura 39. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 450°C em FC.	56
Figura 40. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 500°C em FC.	56
Figura 41. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 550°C em FC.	56
Figura 42. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 600°C em FC.	57
Figura 43. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 650°C em FC.	57
Figura 44. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 700°C em FC.	57
Figura 45. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 400°C em MO.....	58
Figura 46. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 450°C em MO.....	58
Figura 47. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 500°C em MO.....	58
Figura 48. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 550°C em MO.....	58
Figura 49. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 600°C em MO.....	59
Figura 50. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 650°C em MO.....	59
Figura 51. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 700°C em MO.....	59
Figura 52. Espectros de FL das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.....	60
Figura 53. Espectros de FL das amostras do SBN:Eu calcinadas em MO.....	60
Figura 54. Espectro de emissão das amostras de SBN:Eu processadas em FC.....	62
Figura 55. Espectro de emissão das amostras de SBN:Eu processadas em FC.....	64
Figura 56. Imagens de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN:Eu tratados em FC calcinados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C e (g) 700°C.	67
Figura 57. Imagens de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN:Eu tratados em MO calcinados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C e (g) 700°C.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} [27].....	8
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos materiais.	21
Tabela 3. Deslocamento Raman da fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [59].	33
Tabela 4. “Band gap” (eV) de amostras SBN processadas em FC e MO	34
Tabela 5. “Band gap” (eV) de amostras SBN:Eu processadas em FC e MO.....	54
Tabela 6. Transições do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-FC.....	61
Tabela 7. Área relativa das transições ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) / ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-FC.	63
Tabela 8. Transições do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-MO.....	65
Tabela 9. Área relativa das transições ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) / ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-MO.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MPP - método dos precursores poliméricos

FL - fotoluminescência

TG - termogravimetria.

DTA - análise térmica diferencial.

UV - ultravioleta.

DRX - difração de raios X

MEV - microscopia eletrônica de varredura

EDX - espectroscopia de raios X com energia dispersiva.

FC - forno convencional

MO - forno de microondas

SBN - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

SBN:Eu - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ dopado com 1mol% de európio ($\text{Eu}_{0,01}\text{Sr}_{0,99}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$)

SBN-FC - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ processado em forno convencional

SBN-MO - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ processado em forno de microondas

SBN:Eu-FC - $\text{Eu}_{0,01}\text{Sr}_{0,99}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ processado em forno convencional

SBN:Eu-MO - $\text{Eu}_{0,01}\text{Sr}_{0,99}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ processado em forno de microondas

LISTA DE SÍMBOLOS

nm - nanômetro

$\mu\text{V mg}^{-1}$ - microvolts por miligrama

eV - elétronvolts

λ - comprimento de onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1	Niobato de estrôncio e bismuto: $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN).....	2
2.2	Método dos precursores poliméricos.....	4
2.3	Fotoluminescência em materiais desordenados.....	6
2.4	Terras raras.....	7
2.5	Microondas.....	10
2.6	Teoria eletromagnética.....	10
2.7	Processamento térmico.....	11
2.8	Fontes de microondas.....	13
2.9	Fundamentos do aquecimento por microondas.....	15
2.10	Microondas na preparação de materiais.....	17
3	OBJETIVOS.....	20
4	METODOLOGIA.....	21
4.1	Preparação do citrato de nióbio.....	21
4.2	Síntese dos precursores de SBN e SBN:Eu.....	22
4.3	Processamento dos pós de SBN e SBN:Eu em forno convencional (FC).....	23
4.4	Processamento dos pós de SBN e SBN:Eu em forno de microondas (MO).....	23
4.5	Análises térmicas.....	24
4.6	Difração de raios X.....	24
4.7	Espectroscopia Raman.....	24
4.8	Espectroscopia na região do UV-vísivel.....	25
4.9	Medidas de fotoluminescência.....	25
4.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1	Análise térmica dos pós precursores de SBN e SBN:Eu.....	26
5.2	SBN obtido em forno convencional (FC) e forno de microondas (MO).....	28
5.3	SBN:Eu obtido em forno convencional e forno de microondas.....	50
6	CONCLUSÕES.....	70
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	72
8	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

O estudo das modificações estruturais do $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência da terra rara európio, bem como pelo tratamento térmico por microondas tem como propósito supor que a propriedade fotoluminescente a temperatura ambiente que está diretamente relacionada com seu grau de ordem-desordem estrutural, visto que, os sistemas totalmente desordenados ou altamente ordenados não possuem esta propriedade óptica [1].

É notável que as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas são dependentes do processamento dos materiais. Dessa forma, o processamento por microondas pode exercer influência direta nas propriedades dos materiais [2]. Assim sendo, o mesmo material processado por métodos diferentes pode apresentar mudanças sensíveis nas propriedades fotoluminescentes no decorrer da sua evolução estrutural como será mostrado neste estudo.

O íon Eu^{3+} foi utilizado como sonda estrutural neste estudo devido sua degenerescência dos níveis emissores o que favorece a interpretação dos seus espectros de emissão, além de fornecer informações a respeito modificações estruturais em seu ambiente químico, servindo como ferramenta no estudo da ordem-desordem estrutural do material[3].

Além disso, os materiais obtidos neste trabalho foram todos sintetizados por método químico não hidrolítico denominado método dos precursores poliméricos. Por intermédio, desta rota sintética conseguiu-se obter materiais estequiométricos, com elevada homogeneidade na morfologia das partículas e baixo custo [4].

Assim, os pós de SBN e SBN:Eu foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e suas características térmicas, estruturais e morfológicas foram estudadas em função do tipo de tratamento térmico (convencional ou microondas) pelas técnicas de Análise Térmica (TG/DTA), Difração de Raios X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de UV na região do visível e Microscopia Eletrônica de Varredura. Por fim, as suas propriedades fotoluminescentes foram avaliadas como ferramenta no estudo da ordem-desordem estrutural do material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Niobato de estrôncio e bismuto: SrBi₂Nb₂O₉ (SBN)

Atualmente, existe um grande interesse em estudar os compostos da família Aurivillius, baseados na estrutura de camadas de bismuto, uma vez que apresentam baixo campo coercivo, corrente de fuga pequena e fadiga desprezível. No entanto, a literatura não explora a propriedade de fotoluminescência quando o material apresenta ordem-desordem, assim, nesse trabalho pesquisou-se esta propriedade. A estrutura do tipo Aurivillius pode ser descrita pela seguinte fórmula: $[M_2O_2]^{2+}[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, em que, m é número de octaedros empilhados em direção perpendicular ao plano; M é o Bi; A , corresponde aos sítios de coordenação 12 e B , indica sítios de coordenação 6 [5].

Os metais do tipo B são considerados modificadores de rede. Os formadores de rede são cátions que apresentam natureza covalente, enquanto que os modificadores são cátions que formam ligações iônicas ou fracamente covalentes, via de regra ligados com o oxigênio. Especificamente para $m=2$, os compostos Aurivillius mais estudados são SrBi₂Ta₂O₉ (SBT), SrBi₂Nb₂O₉ (SBN) e SrBi₂(Nb_xTa_{1-x})₂O₉ (SBTN).

A estrutura do SBN compreende unidades perovisquita, do tipo $[SrNb_2O_7]^{2-}$ com camadas octaedrais duplas intercaladas com as camadas de $[Bi_2O_2]^{2+}$ (Figura 1) [6].

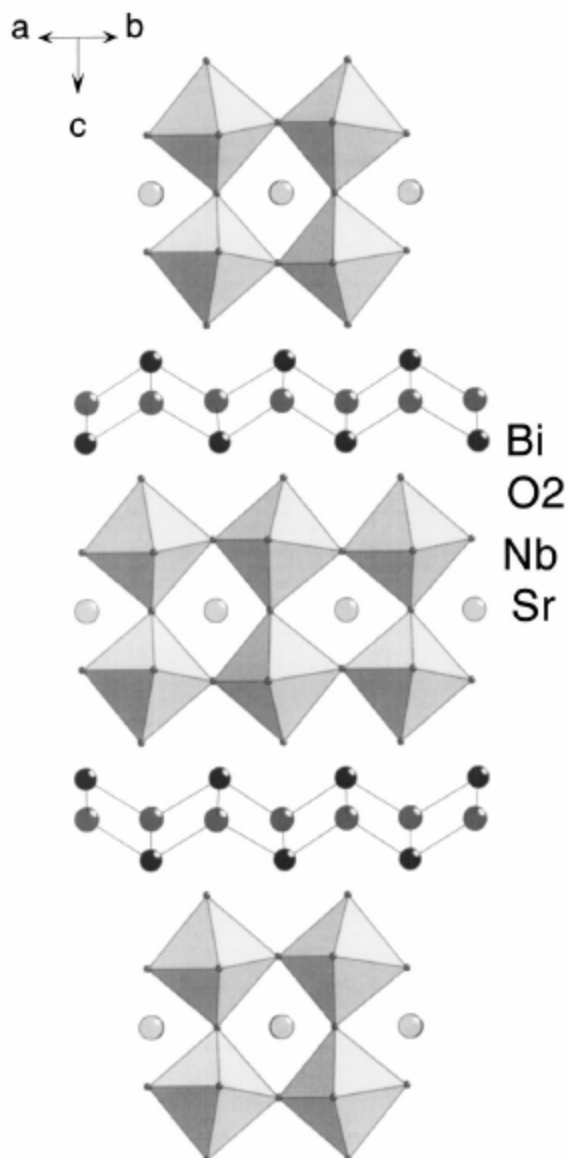


Figura 1. Estrutura cristalina da fase Aurivillius n=2, SrBi₂Nb₂O₉, grupo espacial A2₁am [7].

Nesta estrutura, o Sr é coordenado por 12 átomos de oxigênio, o Bi por 4 átomos de oxigênio com geometria piramidal quadrada e o Nb ocupa a posição octaedral do tipo NbO₆ na camada perovisquita. As cadeias O-Nb-O que aparecem na estrutura simples da perovisquita são interrompidas ao longo do eixo por camadas Bi-O e por translação do plano perpendicular ao eixo c, com relação aos planos vizinhos perovisquita [8].

Os parâmetros de rede para o SBN, obtidos da ficha cristalográfica JCPDS 86-0190, são: $a = 5.5189(9) \text{ \AA}$; $b = 5.5154(3) \text{ \AA}$; $c = 25.1124(3) \text{ \AA}$; $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$; com sistema ortorrômbico e grupo especial A2₁am [9].

2.2 Método dos precursores poliméricos

O processo químico empregado neste trabalho foi o denominado método dos precursores poliméricos (MPP) [10]. O método MPP consiste na quelação dos cátions de um metal por alguns ácidos policarboxílicos, como o ácido cítrico. Até mesmo cátions que se hidrolisam facilmente, podem ser quelados pelo ácido cítrico em uma solução aquosa, evitando a hidrólise e a precipitação do óxido metálico hidratado. Após a quelação é adicionado um poliálcool, geralmente o etilenoglicol. Esta etapa da síntese é uma reação de poliesterificação, entre o ácido cítrico e o etilenoglicol que tem como produto éster e água como ilustrado na Figura 2.

O MPP conduz à formação de um precursor polimérico, no qual os cátions de interesse estão distribuídos aleatoriamente na solução. Quando polimerizados estes cátions formam uma rede sólida tridimensional, evitando a precipitação ou a segregação dos íons da formação de novas fases durante a síntese do óxido metálico. Isto é de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com estequiometrias complicadas, visto que a homogeneidade química, com respeito à distribuição de cátions em todo sistema de gel, muitas vezes determina a homogeneidade composicional do óxido final.

Este método tem sido muito utilizado para processar niobatos [11] entre outros tipos de óxidos metálicos [12]. O problema principal neste processo é controlar o tamanho de partícula e a morfologia. Durante o processo de cristalização é muito difícil manter separados os processos de nucleação e de crescimento, conseqüentemente ocorre a formação de aglomerados constituídos de nanocristais.

Algumas metodologias têm sido estudadas para controlar o tamanho de partículas em óxidos metálicos processados pelo método dos precursores poliméricos. Variando-se a razão entre o metal e o ácido cítrico, consegue-se controlar o tamanho e a morfologia da partícula. Aumentando-se a quantidade de ácido cítrico ocorre uma diminuição no tamanho de partícula e nos aglomerados[12]. Uma maneira alternativa para controlar o tamanho e a morfologia de partículas processadas pelo método dos precursores poliméricos é utilizando dopantes como algumas terras raras [13].

Materiais sintetizados pelo MPP têm sido aplicados como capacitores, memórias ferroelétricas, piezelétricos, quando estão na forma cristalina. Porém, descobriu-se que semicondutores do tipo $ATiO_3$, para $A = Ca, Sr, Ba$ e Pb , processados pelo MPP apresentam fotoluminescência na região do visível quando estes compostos estão no estado desordenado[14].

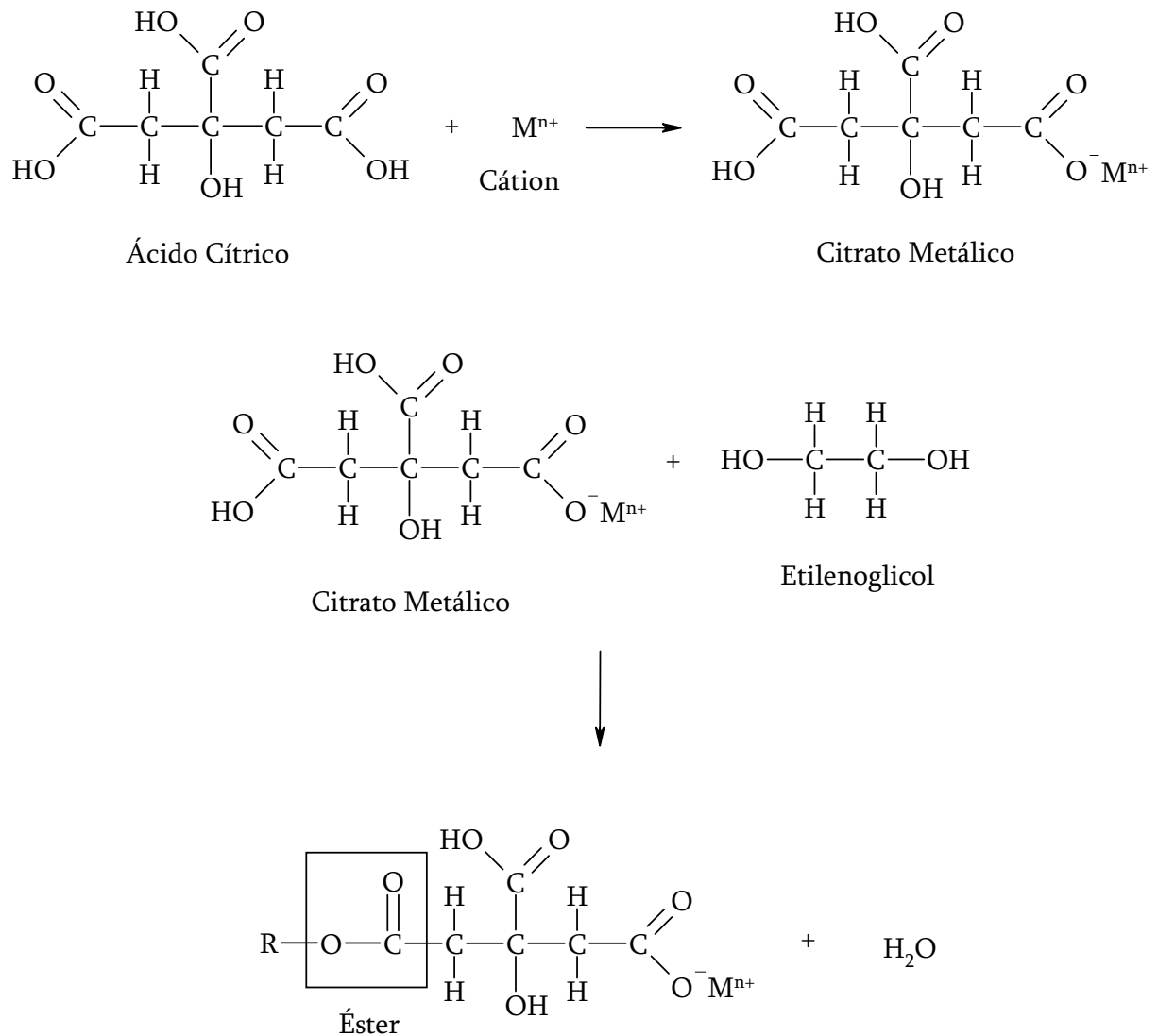


Figura 2. Reações elementares descritas pelo método dos precursores poliméricos.

2.3 Fotoluminescência em materiais desordenados

A luminescência, em sólidos inorgânicos, na maioria das vezes, envolve a presença de aditivos em menor concentração ou de defeitos estruturais. Estas imperfeições podem ser atômicas e/ou moleculares, sendo que suas características dependem da natureza e da estrutura das mesmas, bem como dos estados eletrônicos do sólido. Estes estados eletrônicos estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido, devido a imperfeições que estão envolvidos com as propriedades luminescentes.

Os sólidos semicondutores são caracterizados por apresentarem uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separada por um pequeno “gap” de energia. No caso, a luminescência está relacionada a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que promove buracos na banda de valência, antes completamente preenchida. A emissão de energia eletromagnética ocorre devido a recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá devido à proximidade ou a presença de defeitos na estrutura cristalina [15], devido a formação de estados intermediários na região proibida do “gap”.

A fotoluminescência em materiais cristalinos foi amplamente estudada. Porém, recentemente, os materiais amorfos têm apresentado resultados interessantes relacionados a defeitos ou impurezas na rede. Fotoluminescência a temperatura ambiente em materiais desordenados foi observada, pela primeira vez, por Canham et al. [16-18], em silício poroso.

Recentemente, esta propriedade foi também identificada em titanatos desordenados, sintetizados a baixa temperatura, sob a forma de filmes finos e pós por método químico [19]. O método utilizado para a síntese destes materiais consiste em um processo químico não hidrolítico, ou seja, ocorre a quelação dos metais por um agente complexante e a posterior degradação térmica do precursor.

Este método apresenta uma versatilidade muito grande, pois materiais sintetizados por este processo podem ser extremamente ordenados ou desordenados, tanto na forma de filme fino como de pó.

A propriedade fotoluminescente de materiais obtidos pelo MPP está diretamente relacionada com a organização do sistema. A intensidade da fotoluminescência varia com a temperatura de calcinação dos materiais. Quando o material está próximo de se cristalizar a intensidade da fotoluminescência é baixa, sendo nula quando o material se cristaliza devido ao alto grau de organização.

2.4 Terras raras

A importância do uso de dopantes em semicondutores tem sido relacionada ao controle sobre as propriedades elétricas e ópticas [20]. As propriedades dos materiais luminescentes surgem de interações complexas entre a estrutura hospedeira, o dopante e vários defeitos e interfaces [15]. Todas estas interações são fortemente dependentes da composição. Os fenômenos luminescentes podem estar relacionados ao efeito de confinamento quântico, que foram observados pelos trabalhos de Canham e Lehmann [21, 22]. No entanto, para pós cerâmicos amorfos, a presença de oxigênios não ligados (NBO), um dos principais defeitos, pode modificar a estrutura eletrônica do estado amorfo. Desta forma, a luminescência observada para essa nova classe de material origina de uma recombinação radiativa entre os elétrons e os buracos gerados pelos defeitos do tipo NBO.

Os espectros de emissão e excitação dos íons de terras raras têm sido extensivamente estudados e vem atraindo o interesse na sua utilização como dopante. As propriedades luminescentes destes íons, como finas linhas de absorção e emissão, são devidas às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Tal camada está protegida do ambiente por elétrons 5s e 5p externos. Deste modo, variações no ambiente do íon são, em geral, refletidas como pequenas variações nas energias características das suas finas linhas espectrais.

As transições 4f são, em princípio, proibidas para radiações dipolo-elétricas pela regra de seleção de paridade ou Laporte, visto que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons. Muitas delas são também proibidas por spin, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidades diferentes não são

permitidas para radiações do tipo dipolo-magnéticas. O relaxamento destas proibições se dá devido ao acoplamento spin-órbita, visto que não existem estados energéticos puros [23-25].

Todos os íons trivalentes de terras raras no seu estado fundamental têm a configuração eletrônica $[Xe]4f^n$. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, correspondentes às letras S, P, D, F), o número quântico do momento angular de spin S e o número quântico de momento angular total, J , resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A posição dos níveis resulta da repulsão inter-eletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante [25, 26]. Cada nível J tem uma degenerescência de $2J+1$ subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emissor. A Tabela 1 apresenta as propriedades espectroscópicas dos íons Eu^{3+} [27].

Tabela 1. Propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} [27].

Transições	Comprimento de onda/ nm	Número máximo de bandas
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612	5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650	7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	695	9

As propriedades espectroscópicas das terras raras têm sido estudadas com base no deslocamento do campo cristalino dos subníveis $^{2S+1}L_J$. Os íons Eu^{3+} ($4f^6$) e Tb^{3+} ($4f^8$) são os que apresentam maior intensidade luminescente. O estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do Tb^{3+} , do ponto de vista teórico, tem atraído uma atenção modesta quando comparado ao Eu^{3+} . Isto se deve ao fato do principal nível emissor do Eu^{3+} (5D_0) não ser degenerado (momento angular total $J=0$), o que acarreta em espectros de emissão mais fáceis de serem interpretados. A alta degenerescência dos níveis

emissores dos demais íons torna difícil a interpretação dos seus espectros de emissão.

O íon Eu^{3+} tem sido extensivamente utilizado como sonda estrutural devido às seguintes propriedades: (a) estados excitados ${}^5\text{D}_j$ ($j=0, 1, 2$ e 3) bem separados dos termos fundamentais ${}^5\text{F}_j$ ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6); (b) o nível emissor principal, ${}^5\text{D}_0$, e o estado fundamental, ${}^7\text{F}_0$, são não-degenerados, levando a uma única transição ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ quando o íon Eu^{3+} ocupa sítios idênticos em simetria do tipo C_s , C_n ou C_{nv} . Este fato facilita na interpretação dos dados espectrais e fornece informação na eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} ; (c) a transição ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ é usualmente dada como transição de referência pelo fato de ser permitida por mecanismo dipolo-magnético, e, conseqüentemente, a intensidade da transição não é consideravelmente alterada por perturbação do campo cristalino; (d) longo tempo de decaimento para o nível ${}^5\text{D}_0$ (milissegundos) e, (e) grande deslocamento de Stokes quando o espectro é obtido através da excitação direta do nível ${}^5\text{L}_6$ (~ 394 nm) do íon Eu^{3+} ou através do estado excitado [18].

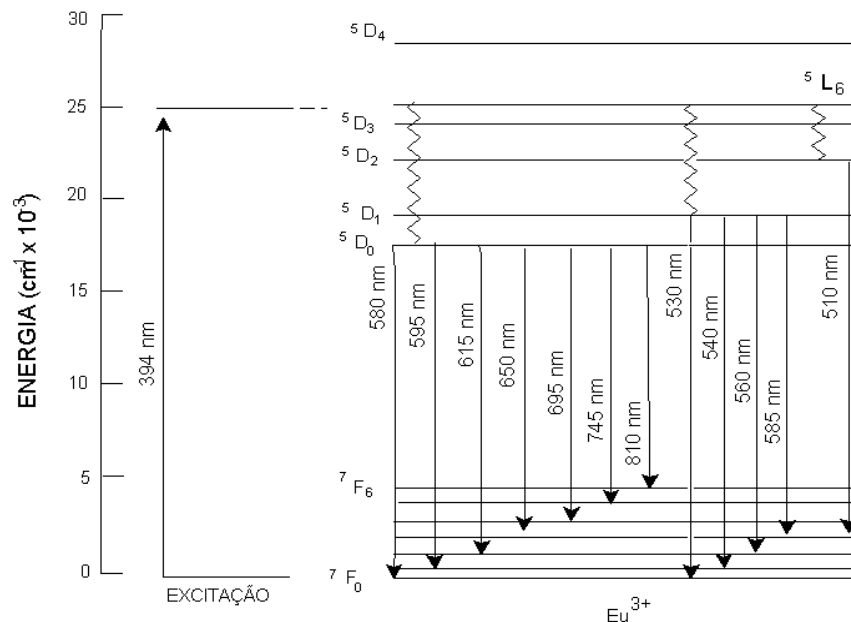


Figura 3. Níveis de energia do íon Eu^{3+} [23].

A Figura 3 apresenta os níveis de energia do íon Eu^{3+} [23]. A emissão deste íon consiste usualmente de linhas na região espectral vermelha. Estas linhas têm uma importante aplicação em iluminação, telas de televisão a cores e dispositivos para a

confecção de diodos. Estas linhas correspondem a transições do nível excitado 5D_0 para os níveis 7F_J ($J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) da configuração $4f^6$. O espectro de luminescência do európio apresenta linhas de emissões que se estendem do visível ao infravermelho próximo do espectro eletromagnético. A intensidade relativa da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é muito sensível à natureza do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} , refletindo o caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Mesmo em sistemas de baixa simetria a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ conserva seu caráter dipolo-magnético e a sua intensidade pouco depende do ambiente, o que não acontece com as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e 7F_4 , que são predominantemente de caráter dipolo-elétrico. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire sua intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon Eu^{3+} [24].

2.5 Microondas

Microondas pertencem à porção do espectro eletromagnético com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, com frequências correspondentes entre 300 MHz e 300 GHz. Dentro desta porção do espectro eletromagnético estão frequências que são usadas em telefones celulares, radar e satélites de comunicação. Para o aquecimento com microondas, duas frequências são comumente usadas: 0.915 e 2.45 GHz. Recentemente, fornos de microondas com variáveis frequências de 0.9 até 18 GHz têm sido desenvolvidos para o processamento de materiais [28].

2.6 Teoria eletromagnética

Fornos de microondas são constituídos por três componentes principais: fonte, linhas de transmissão, e o aplicador. As fontes de microondas geram a radiação

eletromagnética e as linhas de transmissão fornecem a energia eletromagnética da fonte para o aplicador. No aplicador, a energia é então absorvida ou refletida pelo material. A análise teórica de cada um desses componentes do microondas é governada por condições de fronteira apropriadas dadas pelas equações de Maxwell:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{I}, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (3)$$

em que, \vec{E} é o vetor campo elétrico, \vec{H} , é o vetor campo magnético, \vec{D} , vetor densidade deslocamento de corrente, \vec{B} , vetor densidade de fluxo magnético, \vec{I} , vetor densidade de corrente, e ρ , densidade de carga. As equações de Maxwell são as leis físicas que descrevem campos eletromagnéticos que variam com o tempo [29].

2.7 Processamento térmico

Apesar do uso das microondas no cozimento de alimentos ser muito difundido, sua aplicação na tecnologia de processamento de materiais é relativamente nova. O uso da energia de microondas para o processamento de materiais possui potencial para oferecer vantagens quanto à redução do tempo de processamento e economia de energia, e principalmente, influir nas barreiras de rotação interna em nível molecular facilitando a cinética em direção a configurações mais estáveis.

No processamento térmico convencional, a energia é transferida ao material por convecção, condução e radiação para aquecer a superfície do material. Por outro lado, a energia de microondas é transmitida diretamente ao material através de interações

moleculares com o campo eletromagnético. Na transferência de calor, a energia é transferida devido ao gradiente térmico, mas no aquecimento por microondas a transferência da energia eletromagnética à energia térmica tem a conversão de energia, melhor que transferência de calor.

Como a energia é transferida por intermédio das rotações em nível molecular, daí pode resultar em potenciais aplicações no uso de microondas no processamento de materiais.

Dessa forma, a transferência de energia não depende da difusão do calor através da superfície do material, sendo possível atingir o aquecimento rápido e uniforme em materiais espessos. No aquecimento tradicional, o período de tempo é freqüentemente conduzido por lentas taxas de aquecimento que são escolhidos para minimizar gradientes térmicos acentuados que resulta no processo-induzido de tensão. No caso de cerâmicas e polímeros, que são materiais com baixa condutividade térmica, isso pode resultar numa redução significativa no tempo de processamento [29].

Além disso, pelo fato da energia ser transferida em nível molecular e pode apresentar algumas vantagens adicionais. Assim sendo, as microondas podem ser utilizadas para o aquecimento seletivo de materiais. A estrutura molecular afeta a capacidade das microondas interagir com materiais e transferir energia. Quando materiais em contato têm diferentes propriedades dielétricas, as microondas podem interagir seletivamente com o material de maior perda dielétrica. Este fenômeno de aquecimento seletivo pode ser usado para mudar de modo radical o processamento.

Na recente literatura, muitos pesquisadores reportaram um fenômeno não térmico que em geral tem sido denominado “efeitos de microondas”. Exemplos de efeitos de microondas incluem o aumento das taxas de reação em resinas durante a cura [30] e taxas mais rápidas de densificação em sinterizações de cerâmicas [31].

Entretanto, há um considerável debate a cerca da existência dos efeitos de microondas, muitos artigos apresentam resultados inesperados que parecem não ser consequência da possível redução do gradiente térmico dentro de materiais processados em microondas. Críticos dos efeitos das microondas afirmam que estas diferenças podem

ser atribuídas à falta de controle na medida da temperatura nas condições experimentais que resultam num erro sistemático. A existência (ou não existência) dos efeitos de microondas continua sendo área de debate entre pesquisadores.

Embora o aquecimento direto por microondas possa oferecer vantagens em relação ao aquecimento convencional, o mecanismo diferente na transferência de energia culmina com novos desafios. Em virtude de a energia ser transferida pelo campo eletromagnético, temos um aquecimento não uniforme.

À medida que os materiais são processados, eles geralmente sofrem modificações físicas e estruturais que afetam as propriedades dielétricas. Dessa maneira, a habilidade das microondas em gerar calor varia durante o processo. Acentuadas transformações na habilidade das microondas gerarem calor podem gerar dificuldades com o controle do processo.

O entendimento da geração, propagação e interação das microondas com os materiais é muito importante. Devido ao equipamento de processamento determinar o campo eletromagnético, as particularidades do equipamento de microondas são fundamentais.

As propriedades do campo eletromagnético, a composição química do material a ser processado, as mudanças estruturais que ocorrem durante o processamento, o tamanho e formato do objeto a ser aquecido, e a física das interações entre o material e as microondas devem ser levadas em considerações no processamento por microondas.

2.8 Fontes de microondas

A geração de radiação eletromagnética é resultado da aceleração de uma carga. Para se atingir uma alta energia e frequências requeridas para o aquecimento com microondas, muitas fontes de microondas possuem tubos de vácuo. Alguns tubos de vácuo que tem sido usados para o aquecimento com microondas como magnétrons. Magnétrons, que são usados em fornos de microondas domésticos, são eficientes e confiáveis e por serem

fabricados largamente são as fontes de microondas de baixo custo mais disponíveis. Este dispositivo utiliza estruturas ressonantes para gerar campo eletromagnético, e, portanto, são capazes de gerar campo eletromagnético de frequências fixas [31].

Em um magnétron, Figura 4, um ímã externo é usado para criar um campo magnético ortogonal ao campo elétrico, e o campo magnético aplicado cria uma força circunferencial “raios de roda” no elétron à medida que este é acelerado até o anodo. Esta força faz com que o elétron “viaje” numa direção espiral, e isto cria uma nuvem eletrônica giratória. À medida que os elétrons atravessam as cavidades ressonantes, as cavidades preparam oscilações na nuvem eletrônica, e a frequência das oscilações depende do tamanho das cavidades. A energia eletromagnética é acoplada de uma das cavidades ressonantes até as linhas de transmissão por meio de uma linha coaxial ou lançador de guia de onda.

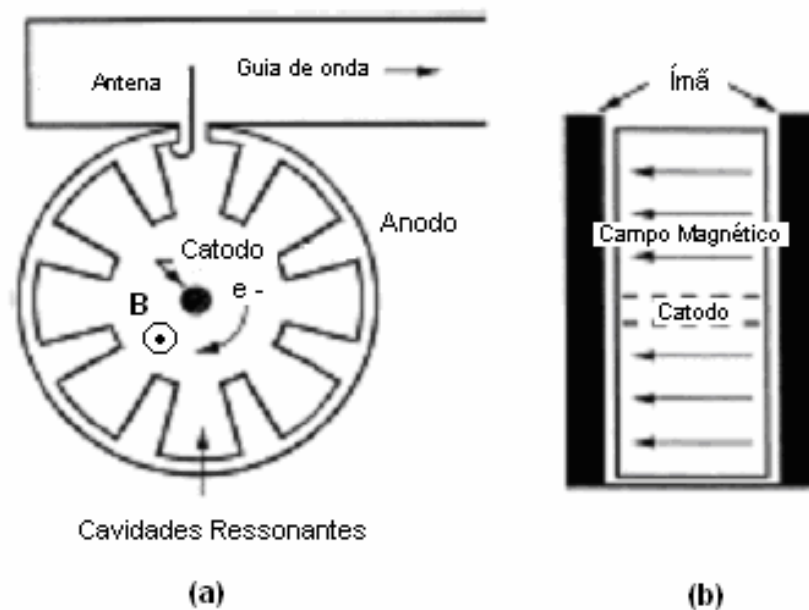


Figura 4. Diagrama esquemático de um magnétron: (a) visão frontal (b) visão lateral [29].

Dois métodos são comumente usados para controlar a potência média num magnétron. A potência do magnétron pode ser controlada ajustando a período de operação, ou ajustando a corrente do catodo ou a força do campo magnético. Em fornos de

microondas domésticos, o magnétron é operado na potência máxima. Durante um determinado tempo a corrente é ligada e desligada por períodos de segundos, e a potência média é reduzida. Se a potência de microondas requerida for constante, a potência do magnétron pode ser variada pela mudança da amplitude da corrente no catodo ou alterando a intensidade do campo magnético [2].

2.9 Fundamentos do aquecimento por microondas

Em geral, existem três formas qualitativas em que os materiais podem ser classificados com respeito à interação com a energia de microondas: transparentes (materiais de baixa perda dielétrica) – microondas atravessam o material com pouca atenuação; opacos (condutores) – microondas são refletidas e não penetram no material; e absorventes (materiais de alta perda dielétrica) – absorvem energia de microondas com certo grau, baseado no valor no fator de perda dielétrica .

Um quarto tipo de interação é aquele em que há a mistura de absorvedores. Este tipo de interação é observada em compósitos ou materiais de multi-fases em que uma das fases é constituída por matérias de baixa perda dielétrica enquanto que outras são materiais de alta perda dielétrica. Este último tipo de interação é vantajoso em processamentos por microondas, visto que este tem como característica uma seletividade de aquecimento. As microondas são absorvidas pelos componentes que tem alta perda dielétrica com pequena perda de energia. Este processo de aquecimento seletivo não é possível em aquecimentos convencionais [32].

Dois parâmetros importantes no processamento por microondas seriam a energia absorvida (P) e a profundidade de penetração de microondas (D). Diferentemente do aquecimento convencional, estes parâmetros são altamente dependentes das propriedades dielétricas dos materiais e, na prática, podem promover um outro grau na flexibilidade do processo.

O aquecimento por microondas é o resultado da absorção de energia de microondas pelo material exposto num campo eletromagnético distribuído dentro de uma cavidade refletiva. Isto é baseado na energia de absorção por unidade de volume, Equação(5):

$$P = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2 = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon'_{\text{R}} \tan \delta |E|^2, \quad (5)$$

em que E é a magnitude do campo magnético interno, ϵ''_{eff} é o fator campo elétrico relativo, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, f é a frequência de microondas, σ é o efeito total de condutividade, ϵ'_{R} é a constante dielétrica relativa, e $\tan \delta$ é a perda de energia requerida para fornecer uma dada quantidade de energia. Como podemos ver nesta equação, as propriedades dielétricas (ϵ''_{eff} , ϵ'_{R} e $\tan \delta$) assumem uma função importante no grau de energia absorvida pelo material. A maioria da energia de microondas absorvida é convertida em calor dentro do material, como é mostrado na Equação (6):

$$\Delta T / \Delta t = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2 / \rho C_p, \quad (6)$$

Em que T é a temperatura, t é o tempo, ρ é a densidade e C_p é a capacidade calorífica. Observe que não há parâmetros estruturais (atômico, estrutural ou de outro modo) nesta equação. Aspectos estruturais que são assumidos como cargas nas propriedades dielétricas (ϵ''_{eff} , ϵ'_{r} e $\tan \delta$).

As propriedades dielétricas são também parâmetros importantes na determinação da profundidade que as microondas irão penetrar no material. Como podemos ver na Equação (7), o maior valor da $\tan \delta$ e de ϵ'_{r} , menor será a profundidade num comprimento de onda específico:

$$D = 3 \lambda_0 / 8.686\pi \tan \delta (\epsilon'_{\text{R}} / \epsilon_0)^{1/2}, \quad (7)$$

Sendo D a profundidade da penetração em que a energia incidente é reduzida pela metade, λ_0 , é o comprimento de onda incidente. A profundidade da penetração é

importante desde que se possa determinar a profundidade do aquecimento, cura, etc., através do material. Altas frequências e altos valores de propriedades dielétricas podem resultar no aquecimento da superfície, enquanto que baixas frequências e baixos valores das propriedades dielétricas podem resultar num maior aquecimento volumétrico [33].

Uma das limitações no uso da energia de microondas no processamento de materiais é a falta de um dado dielétrico na frequência de microondas.

2.10 Microondas na preparação de materiais

Foi elaborada uma célula de carbetto de silício (SiC), que serviu de suporte para amostras, sendo inserida em um invólucro refratário de alumina/silício aerado posicionado dentro da cavidade de um forno de microondas doméstico. Com este aparato foram obtidos pós de óxidos metálicos não susceptíveis às microondas, bem como efetuado-se, o tratamento de filmes finos usando-se microondas como fonte de energia. Nesses casos, todos os materiais de partida levados ao tratamento por microondas, foram preparados pelo método dos precursores poliméricos [34-37]

O método Pechini [10] é um eficaz método para preparação de filmes finos e pós, oferecendo algumas vantagens sobre outros métodos, tais como: mais preciso controle estequiométrico, homogeneidade, uso de solução aquosa, alta pureza e processo de baixa temperatura e baixo custo [38, 39]. O uso deste método tem sido reportado na preparação de óxidos e filmes como SBN [36], LiNbO_3 [37], $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ [40] $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ [41]. Todos estes tratados, usando microondas, apresentaram boas características elétricas e óticas.

No caso dos filmes, os resultados mais expressivos foram: crescimento epitaxial de filme fino de LiNbO_3 [37], o efeito da direção do fluxo de calor sobre as propriedades elétricas do filme fino de SBN cristalizado em forno de microondas [35], e a obtenção de uma alta constante dielétrica do filme fino de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ altamente orientado preparado por deposição química [40].

O estudo do LiNbO_3 demonstrou que o processamento de filmes finos em microondas é eficiente na orientação do cristal, conferindo-lhe um crescimento epitaxial

com microestrutura densa e homogênea de excelentes propriedades elétricas e óticas semelhantes às do monocristal de LiNbO_3 [42]. O estudo do filme fino de $\text{SrBi}_2\text{NbO}_9$ (SBN) revelou que o processamento de filmes em microondas pode variar em função da direção do fluxo de calor que emana do susceptor, ocorrendo melhor orientação da rede quando o substrato/filme é colocado sobre o susceptor de SiC.

Portanto, filmes finos tratados em presença de microondas são significativamente influenciados pelo processamento de microondas por melhorar a orientação e cristalinidade dos filmes.

Outro resultado que demonstra a influência do processamento por microondas, pode ser ilustrado no estudo do filme fino do $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ (PBT) suportado sobre o eletrodo de LaNiO_3 . A constante dielétrica mostra uma discreta diminuição e perda dielétrica que cresce lentamente com o crescimento da frequência. O valor da constante dielétrica (k) a uma frequência de 100 kHz é 1804. Este valor sobrepujou o maior valor reportado na literatura ($k = 700$), para filmes finos de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ derivados de sol-gel e depositados sobre eletrodos de platina [43]. Adicionalmente, a constante dielétrica obtida neste trabalho também é muito maior do que as de outros filmes depositados sobre eletrodos de LaNiO_3 também reportados na literatura [44, 45].

Bao et al. [46] reportaram um valor de constante dielétrica de 1468 a uma frequência de 1 kHz com polarização remanescente e campo coercitivo em torno de 4,24 mC/cm² e 23,2 kV/cm respectivamente, para um filme fino de $\text{Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{TiO}_3$ preparado por sol-gel sobre eletrodo suporte de LaNiO_3 . Wang et al. [47] relatou um valor de constante dielétrica em torno de 650 a uma frequência de 1 kHz e polarização remanescente e campo coercitivo de 10,8 mC/cm² e 96 kV/cm respectivamente, para filme fino de $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3$ sobre eletrodo suporte de LaNiO_3 . Note-se que o valor da constante dielétrica para o filme fino de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ depositado sobre eletrodo de LaNiO_3 é mais alto do que a de filmes depositados diretamente sobre platina ou LaNiO_3 preparado por outras técnicas. A melhoria observada pode se dever ao aumento entre as interfaces dos filmes finos de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ e o eletrodo de LaNiO_3 , que poderia resultar na formação de uma estrutura de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3/\text{LaNiO}_3/\text{LaAlO}_3$ altamente orientada, bem como de um

filme fino de $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{TiO}_3$ com grande tamanho de grão. Isto dá suporte à idéia de que o tratamento em forno de microondas impede a formação de uma baixa constante dielétrica da rede do filme fino/eletrodo de interface, que é a principal causa de baixos valores de constante dielétrica relatadas em muitos filmes finos ferroelétricos.

Os resultados de alta orientação e melhoria das propriedades elétricas e ópticas foram atribuídos à combinação do uso de método químico apropriado com o processamento por microondas. A alta orientação e constante dielétrica verificada no filme de $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ potencializaram as possibilidades de aplicação deste material como dispositivos eletrônicos de supermemórias de computador aplicável à indústria eletrônica [40].

3 OBJETIVOS

- Preparar, via método dos precursores polimérico (MPP), os materiais $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN) e $\text{Eu}_{0,01}\text{Sr}_{0,99}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN:Eu).
- Verificar a influência do tratamento térmico: **convencional** (forno de resistência elétrica) e **microondas** (forno de microondas), na preparação e nas propriedades estruturais dos materiais preparados.
- Estudar o grau de ordem-desordem estrutural no SBN e SBN:Eu por intermédio da fotoluminescência.
- Dar uma contribuição para o entendimento do papel do európio no processo de ordem-desordem do SBN

4 METODOLOGIA

A obtenção dos pós dos materiais SBN e SBN:Eu foi realizada por intermédio do Método dos Precursores Poliméricos (MPP). Os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais estão listados na Tabela 2:

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos materiais.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5
Óxido de Bismuto	Bi_2O_3	Aldrich	99,9
Óxido de Európio	Eu_2O_3	Aldrich	99,99
Carbonato de Estrôncio	$SrCO_3$	Aldrich	99,9
Etilenodiamina	$HOCH_2CH_2OH$	Nuclear	99,5
Complexo amoniacal de Nióbio	$NH_4H_2NbO(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$	CBMM	99,5
Etilenoglicol	$HOCH_2CH_2OH$	J.T. Baker	99,9

4.1 Preparação do citrato de nióbio

O citrato de nióbio foi obtido pela dissolução do complexo amoniacal de nióbio em água e precipitação do nióbio como $Nb(OH)_5$ pela adição de hidróxido de amônia. O $Nb(OH)_5$ foi filtrado e lavado abundantemente com água para eliminação de oxalato e excesso de amônia. Em seguida foi adicionada uma solução de ácido cítrico 99,5% de pureza numa relação 3:1, entre ácido cítrico e nióbio, permanecendo sob agitação até dissolução completa do precipitado. Dessa forma, obtém-se o citrato que será a fonte de íons nióbio. Uma análise gravimétrica foi realizada para determinação da concentração de íons nióbio no citrato ($1,3 \times 10^{-4}$ mols de nióbio por grama de solução).

4.2 Síntese dos precursores de SBN e SBN:Eu

O citrato de nióbio foi aquecido a aproximadamente 60°C e a esta solução foi adicionado ácido cítrico para manter a proporção molar de ácido/metá (AC/Me) de 3. Após a dissolução completa do ácido cítrico, adicionou-se o carbonato de estrôncio. Separadamente, dissolveu-se o óxido de bismuto numa solução aquosa de ácido nítrico na quantidade suficiente para a dissolução completa. O óxido de bismuto dissolvido foi adicionado quantitativamente a solução de citrato de nióbio e estrôncio. A relação estequiométrica entre Sr:Bi:Nb foi 1:2:2. Para o ajuste de pH, foi adicionada etilenodiamina na quantidade suficiente para atingir o pH \approx 8-9. Em seguida foi adicionado o etilenoglicol na proporção (em massa) ácido cítrico/etileno glicol (AC/EG) de 60/40. Esta resina foi tratada termicamente a 350°C por 4 horas.

Da mesma maneira, para a preparação das resinas de SBN:Eu, o citrato de nióbio foi aquecido a 60°C e a esta solução foi adicionado ácido cítrico para manter a proporção molar de ácido/metá (AC/Me) de 3. Após a dissolução completa do ácido cítrico, adicionou-se o óxido de európio (previamente dissolvido em ácido nítrico) e logo em seguida, adicionou-se o carbonato de estrôncio. Paralelamente, dissolveu-se o óxido de bismuto numa solução aquosa de ácido nítrico. Logo em seguida, o óxido de bismuto dissolvido foi adicionado à solução de citrato de nióbio e estrôncio. A relação estequiométrica entre Eu:Sr:Bi:Nb foi 0,01:0,99:2:2. Para ajustar de pH, foi adicionada etilenodiamina para atingir o pH de \approx 8-9. Enfim, foi adicionado o etilenoglicol na proporção (em massa) ácido cítrico/etileno glicol (AC/EG) de 60/40. Esta resina também foi tratada termicamente a 350°C por 4 horas.

4.3 Processamento dos pós de SBN e SBN:Eu em forno convencional (FC)

Os pós de SBN e SBN:Eu foram tratados nas temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C, utilizando taxa de aquecimento de 5°C/min por 2 horas, em forno convencional num tubo de alumina sob atmosfera de O₂.

4.4 Processamento dos pós de SBN e SBN:Eu em forno de microondas (MO)

Os pós de SBN e SBN:Eu foram tratados nas temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C, numa taxa de aquecimento de 50°C/min por 10 min em Microondas doméstico, modelo (M-301,CCE, 2.45 GHz, 900W), previamente calibrado. Foi necessário adaptar um controlador da marca MAITEC FLYEVER 50RP, os valores de temperatura foram coletados por termopar tipo K com proteção metalizada. A Figura 5 [48], abaixo ilustra o equipamento utilizada na preparação dos pós de SBN e SBN:Eu deste trabalho.

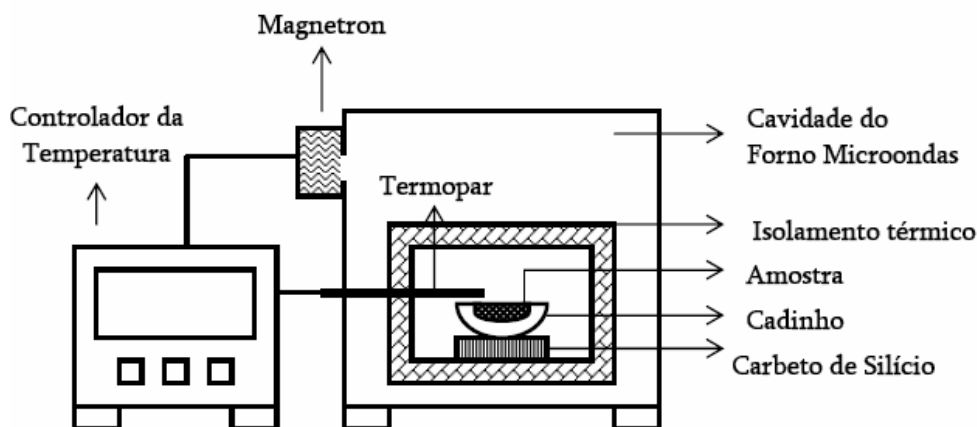


Figura 5. Esquema do aparato desenvolvido para a preparação de pós cerâmicos [48].

4.5 Análises térmicas

Com intuito de avaliar a perda de massa do material, bem como a possível transição de fase no SBN e SBN:Eu, em função do aumento da temperatura foram realizadas medidas termogravimétricas. As análises termogravimétricas (TG) e análises diferenciais (DTA) foram obtidas utilizando o Netzsch STA 409. Dessa forma, pesou-se massas de aproximadamente 10 mg dos pós precursores de SBN e de SBN:Eu, previamente tratados a 350°C por 4 horas. Para análises térmicas foi utilizada atmosfera de ar sintético sob fluxo de 30 cm³ min⁻¹, em cadinho de platina, com razão de aquecimento de 5°C min⁻¹ e rampa de temperatura entre a ambiente e 800°C.

4.6 Difração de raios X

O equipamento utilizado para a análise foi um Rigaku modelo DMax2500PC. As condições usadas para as análises foram: para os pós calcinados varredura de 5 a 75°, passo angular de 0,03°, radiação CuK α ($\lambda_{K\alpha1} = 1.5406\text{\AA}$, $\lambda_{K\alpha2} = 1.5444\text{\AA}$, $K_{\alpha1}/K_{\alpha2} = 0.5$)

4.7 Espectroscopia Raman

Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos em um equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman, com resolução espectral de 4 cm⁻¹, equipado com laser de Nd:YAG, promovendo uma excitação de luz em 1064 nm. Foi investigada a faixa espectral de 100 até 1000 cm⁻¹; todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

4.8 Espectroscopia na região do UV-vísivel

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G, no modo de reflectância. Utilizou-se um comprimento de onda na região entre 300 a 800 nanômetros. Esta técnica foi utilizada para constatar a presença de níveis eletrônicos delocalizados, os quais geralmente estão presentes em materiais desordenados.

4.9 Medidas de fotoluminescência

O espectro fotoluminescente dos pós cristalinos e desordenados foi feita utilizando um espectrofotômetro Jobin-Yvon, modelo U-1000 com duplo monocromador acoplado a um fotomultiplicador de GaAs e a um sistema de contagem de fótons convencional. Foi usado como fonte de radiação um laser de íon argônio, no qual utilizou-se a linha de excitação 488,00 nm, com uma intensidade máxima de potência de 50mW. As fendas de abertura usadas foram 150 e 250 μm . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter-se informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Esta é uma técnica fornece informações acerca da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resulta em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras.

As morfologias dos pós calcinados foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), modelo Zeiss, DSM 960.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise térmica dos pós precursores de SBN e SBN:Eu

A Figura 6 ilustra a curva TG/DTA para o SBN, calcinado a 350°C, por 4 horas. A análise termogravimétrica (TG) apresenta uma perda de massa em aproximadamente 100 °C, de 7%, devido à desidratação do material e eliminação de gases adsorvidos na superfície das partículas. Além disso, o material apresenta uma perda de massa de aproximadamente 64,2% entre 260 e 690°C, devido à combustão da matéria orgânica, com a eliminação de CO e CO₂. A partir de 690°C não se observa variação de massa na amostra em função da temperatura. Já na curva DTA, para o SBN, verificamos dois picos exotérmicos em aproximadamente 460 e 600°C que podem ser atribuídos respectivamente à formação das fases β -Bi₂O₃ e SrBi₂Nb₂O₉ presentes na cristalização do SBN. O material apresenta ainda, um pico exotérmico em aproximadamente 750°C, provavelmente devido à eliminação CO₂ do SrCO₃.

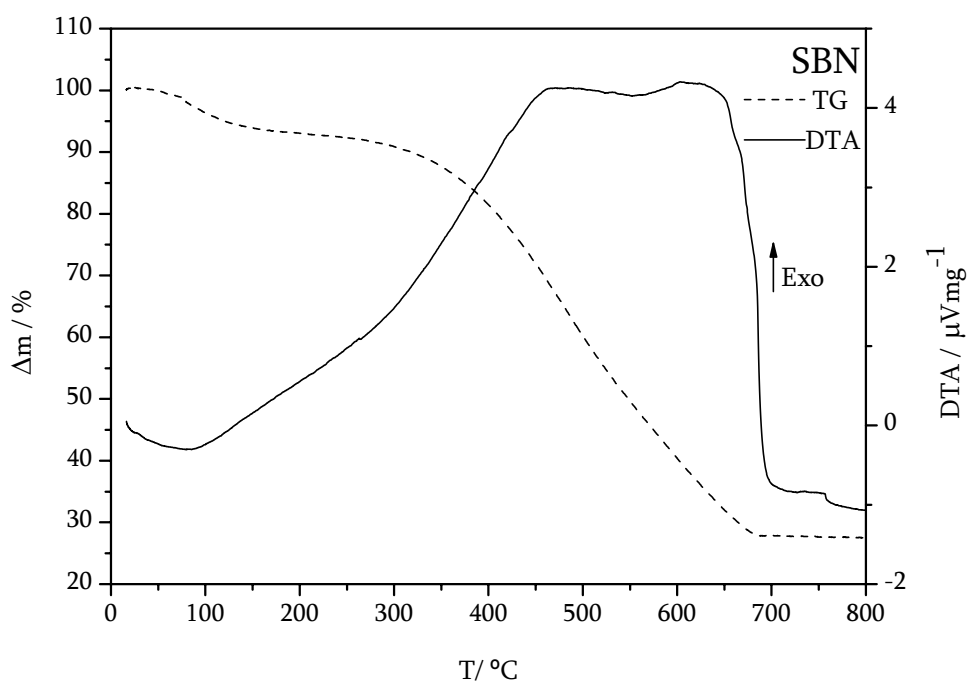


Figura 6. Curvas TG/DTA da decomposição térmica do pó precursor do SBN.

A Figura 7 ilustra a decomposição térmica, por intermédio das curvas TG/DTA para o SBN:Eu, calcinado a 350°C, por 4 horas. A análise termogravimétrica (TG) apresenta uma perda de massa em aproximadamente 100°C, de 4%, devido à perda de água e eliminação de possíveis gases adsorvidos na superfície das partículas. Ademais, o material apresenta uma perda de massa de aproximadamente 36,5% entre 330 e 591°C, devido à combustão dos compostos orgânicos residuais. A partir de 591°C não se observa variação de massa na amostra em função da temperatura. Entretanto, na curva DTA, para o SBN:Eu, verificamos apenas um pico exotérmico em torno de 475°C que pode ser atrelado à formação da fase perovisquita no SBN. Nota-se ainda, um pico em aproximadamente 693°C, provavelmente devido à eliminação CO_2 do SrCO_3 .

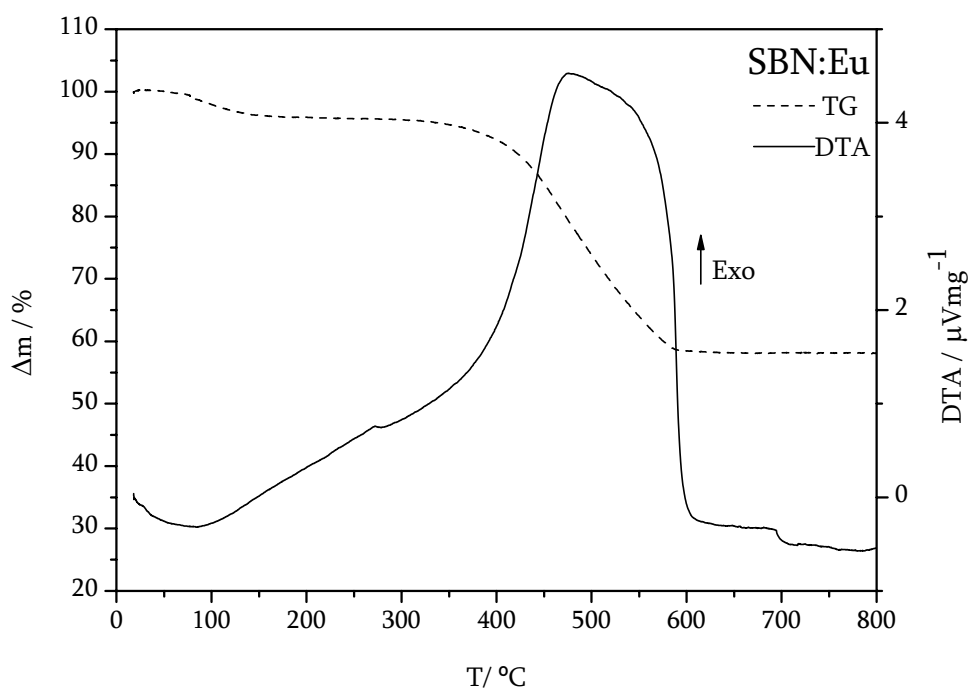


Figura 7. Curvas TG/DTA da decomposição térmica do pó precursor do SBN:Eu.

Dessa forma, é fato que a presença dos íons Eu^{3+} favorece uma organização mais rápida do SBN, uma vez que não verificamos a formação de uma fase intermediária antes da cristalização do material, o que é evidenciado por um único pico exotérmico na curva DTA do SBN:Eu.

Enfim, a partir dos resultados obtidos na curva TG/DTA, os materiais foram tratados termicamente, em diferentes temperaturas para o estudo da ordem-desordem estrutural no SBN pela influência dos íons Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas.

5.2 SBN obtido em forno convencional (FC) e forno de microondas (MO)

A Figura 8 ilustra os padrões de DRX dos pós de SBN obtidos após calcinação sob atmosfera de oxigênio, por duas horas, em diferentes temperaturas. As amostras tratadas nas temperaturas de 400, 450, 500 e 550°C mostraram padrões de difração característicos de estruturas $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal). Assim, quando o material cristaliza com esta estrutura, tem-se a acomodação de somente um cátion dentro da célula unitária, e este sítio se coordena com 8 átomos de oxigênio. [49].

Por outro lado, as amostras tratadas nas temperaturas de 600 650 e 700°C apresentaram padrões de difração referentes à estrutura $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ortorrômbica), do material em estudo. Verifica-se, portanto, que o processo de cristalização do SBN ocorre via fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ em direção a fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

De acordo com Asai *et al.* [50], que também obteve o mesmo material utilizando um método aquoso de síntese, o que acontece em ambas as fases, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é que a seguinte composição estequiométrica, $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Nb} = 1:2:2$ pode variar em outras várias composições estequiométricas, desde a estequiometria SBN até a uma outra não estequiométrica fase, $\text{SrBi}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_{9-3x/2}$, com deficiência de bismuto.

Dessa maneira, observa-se neste estudo que a fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ co-existe com a fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, quando se processa o material em forno convencional.

Por outro lado, na Figura 9, percebemos que quando o mesmo material é tratado em forno de microondas nas mesmas temperaturas, mas com taxas de aquecimento de $50^\circ\text{C min}^{-1}$, durante 10 minutos, verifica-se a formação da fase perovisquita do SBN, sem o aparecimento da fase intermediária fluorita. Isso se deve ao fato de que o processamento por microondas favorecer a organização do sistema, evitando o aparecimento de fases secundárias no caso deste material.

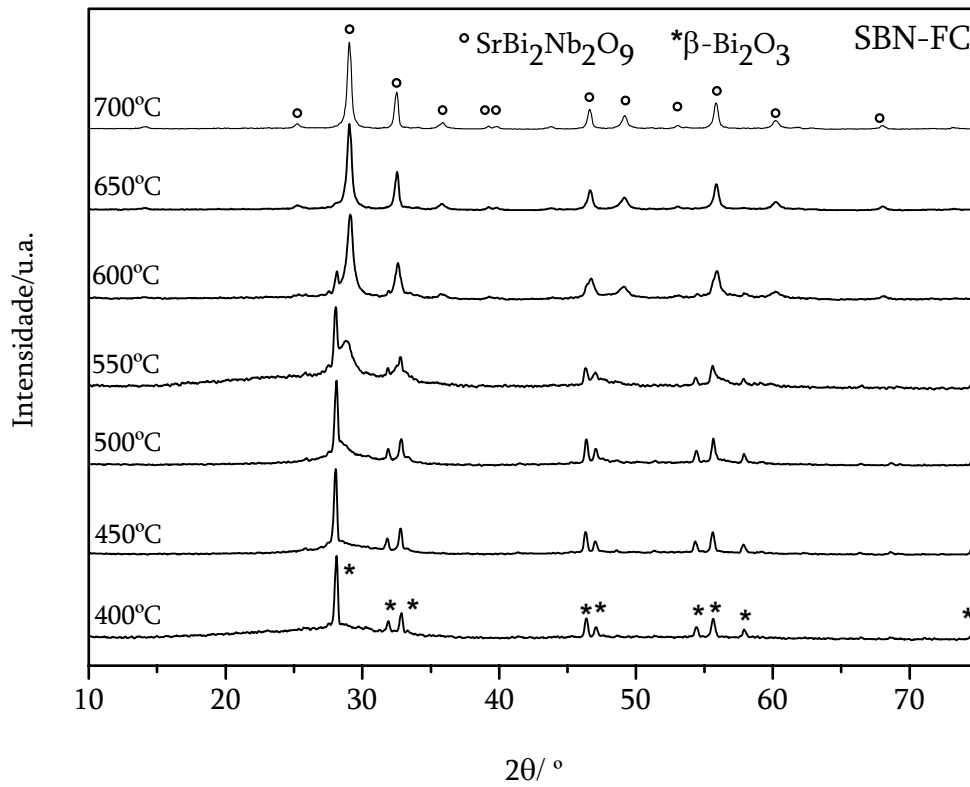


Figura 8. Difratoogramas de raios X das amostras do SBN calcinadas em FC.

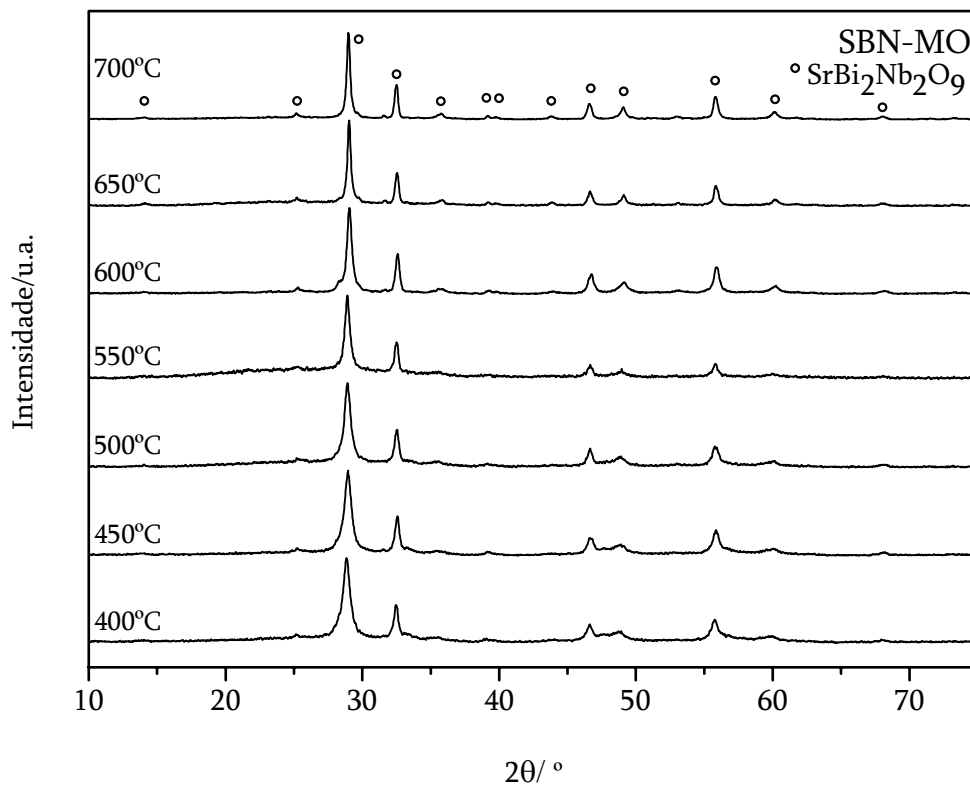


Figura 9. Difratoogramas de raios X das amostras do SBN calcinadas em FC.

No entanto, a técnica de DRX não nos fornece resultados em relação à organização do material à curta distância, mas somente a periodicidade do sistema. Dessa forma, foi necessária a utilização da espectroscopia Raman para complementar o estudo das mudanças estruturais no SBN e adicionar à discussão os parâmetros estruturais a curta distância.

As mudanças estruturais que alteram a simetria do cristal, a curta distância, geralmente apresentam efeito significativo no espectro Raman. Além disso, o espalhamento Raman pode detectar baixas concentrações de impurezas de fases e em comparação com os métodos de difração, o Raman é mais sensível para fases não cristalinas.

A resolução espacial da espectroscopia Raman pode ser usada como sonda da homogeneidade química em níveis moleculares. Se uma tensão estiver presente no material, é possível fornecer, desde que as frequências dos fônons sejam fortemente influenciadas pela presença de tensões. O espalhamento Raman, pode, portanto, ser utilizado para monitorar os fatores químicos e estruturais que são importantes para se obter materiais organizados.

Fases Aurivillius são geralmente descritas pela fórmula geral $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^2$, em que, A e B denotam íons coordenados a 12 e a 8 átomos, respectivamente, e n é um número inteiro. É bem sabido que no composto de Aurivillius $\text{Sr}^{2+}\text{Bi}_2^{3+}\text{Nb}_2^{5+}\text{O}_9$ (SBN) os cátions divalentes ocupam o maior sítio da unidade perovisquita tipo SrNbO_3 .

A estrutura cristalográfica detalhada obtida por Newnham *et al.* [51] e Rae *et al.* [52], demonstra uma estrutura ortorrômbica de SBN, somente ligeiramente distorcida para tetragonal. A estrutura tetragonal corresponde à simetria I_4/mmm (D_{4h}^{17}) e resulta em 12 modos ativos no espectro Raman ($4A_{1g} + 2B_{1g} + 6E_g$). Na fase ortorrômbica o grupo espacial é $A2_{1am}$ (C_{2v}^{12}), o que origina 81 centros ópticos dos fônons: $\Gamma = 21A_1 + 20A_2 + 19B_1 + 21B_2$. Para esta estrutura, 61, fora os 81 modos Raman também são ativos no infravermelho.

Entretanto, as propriedades dinâmicas da célula unitária, bem como a transição de fases ainda não foram completamente estudadas. Por exemplo, para $n=2$ são esperados 12 modos ativos no Raman para uma estrutura tetragonal e para uma estrutura ortorrômbica

são permitidos 81 modos. No entanto, números diferentes de modos Raman têm sido observados em varios estudos [53].

Além disso, no sistema Sr-Bi-Nb-O, podem ocorrer problemas relativos à não estequiometria e conseqüentemente a formação de fases polimórficas. Apesar de a principal estrutura do SBN ser ortorrômbica com a fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, é possível encontrar fases pirocloro e fluorita [54].

Técnicas de Difração de raios X convencionais apresentam uma série de desvantagens quando se deseja caracterizar este material: somente uma média da estrutura é observada, a resolução espacial é limitada a 30 μm , e muito crucialmente, e concomitantemente as fases fluorita e pirocloro não são facilmente detectáveis.

Recentemente, têm sido demonstradas em que análises através de técnicas de raios X mais sofisticadas que permite discriminar essas três fases [55]. Essas medidas, entretanto, são extremamente elaboradas e necessitam de muito tempo.

Aqui, apresentamos o uso da espectroscopia Raman como uma técnica mais rápida e sensível para caracterizar diversas fases do material em estudo, notadamente as fases fluorita e perovisquita. Neste trabalho, busca-se mostrar as principais características do espectro Raman, no entanto, explicações detalhadas podem ser encontradas na literatura [56-58].

No caso da fase fluorita, a discordância entre os resultados e observados e os esperados são significantes. Apesar da análise do grupo teórico da estrutura cúbica da fluorita predizer o modo ($1F_{2g}$), esse não é encontrado no espectro da amostra.

Em contraste com o DRX, as freqüências no espectro Raman são características de cada estrutura e nos fornece resultados a uma longa distância, ≥ 20 células unitárias, a espectroscopia Raman é sensível à curta distância, na ordem de aproximadamente 5 células unitárias, o que permite a detecção de fases polimórficas. Logo, a espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para distinguir a simetria de cada estrutura presente no material como é mostrado na Figura 10, em que os pós de SBN foram processados em forno convencional por 2 horas em atmosfera de oxigênio.

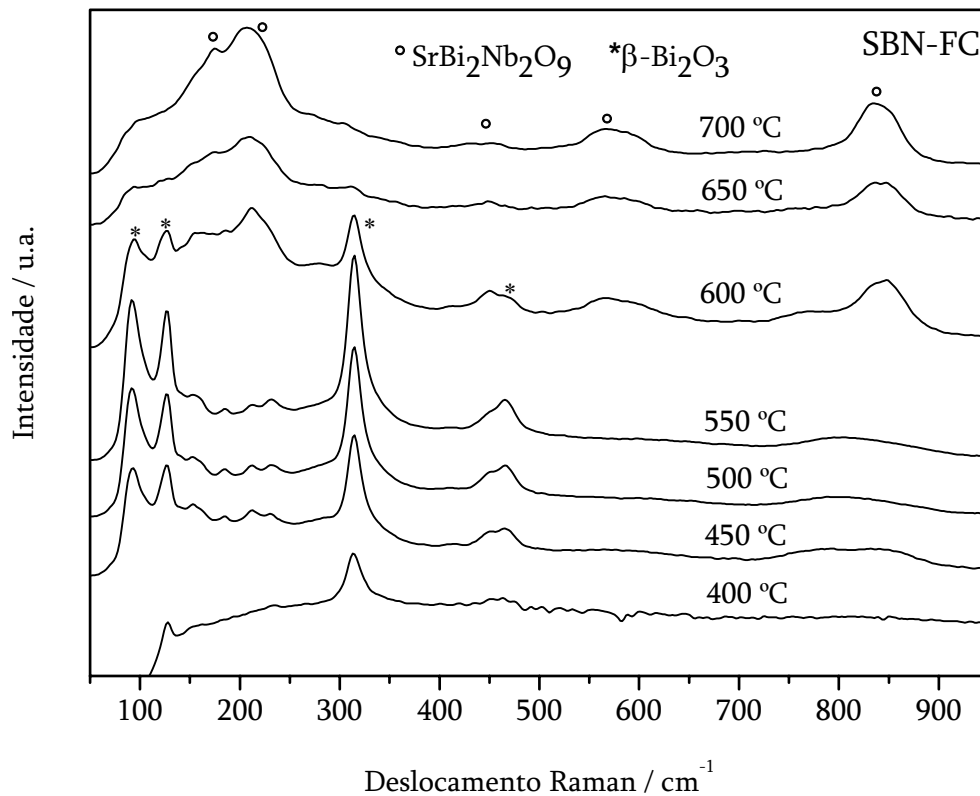


Figura 10. Espectro Raman das amostras do SBN calcinadas em FC.

Assim, os comprimentos de onda assinalados neste trabalho, referentes aos modos A_{1g} (entre 91 e 99 cm^{-1}) e E_g (entre 125 e 128 cm^{-1}) originam-se respectivamente as vibrações $\text{Bi}(z)$ e $\text{Nb}(x-y)$ sendo que estes picos podem se deslocar para maiores comprimentos de onda quando as vibrações do $\text{Nb}(z)$ diminuem e como conseqüência a simetria do octaedro NbO_6 aumenta [53].

Já o modo vibracional por volta de 830 cm^{-1} relacionado ao estiramento simétrico do octaedro NbO_6 , assim, à medida que temos a evolução da fase fluorita, menos simétrica, em relação a fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, mais simétrica, obtém-se maior definição deste pico no espectro Raman. Esse último modo foi verificado em nosso trabalho, o que confirma que o aumento da intensidade deste pico só aparece nas amostras tratadas acima de 550°C.

Além disso, a fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ do SBN é uma fase intermediária em que os três cátions (Sr, Bi e Nb) ocupam, aleatoriamente, as 8 coordenações na estrutura fluorita. Essa estrutura é observada no início do processo de cristalização mais nas estruturas amorfas do que na estrutura cristalina $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e, portanto forma uma fase meta estável

intermediária. Logo, as diferenças verificadas nos espectros Raman da Figura 10 mostram que estas duas fases coexistem no material.

O espalhamento Raman tem grande capacidade para detectar mudanças na ordem local, envolvendo variações significantes nas interações entre cátions e ânions culminando na diferenciação das fases. Na Tabela 3 temos as frequências obtidas na literatura [59] dos espectros Raman de SBN em diferentes temperaturas.

Tabela 3. Deslocamento Raman da fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [59].

T (°C)	Deslocamento Raman (cm^{-1})												
550	154	173	211	-	-	-	-	452	-	572	-	755	844
600	152	168	212	-	-	-	-	455	-	573	-	756	842
650	153	175	204	232	275	307	-	452	-	577	-	762	840
700	153	175	203	232	271	305	431	453	521	578	705	-	836

A partir do que foi discutido até aqui, temos, na Figura 11, o comportamento das amostras de SBN, tratadas em forno de microondas, sob as condições já descritas na metodologia. Pode-se notar a ausência dos modos vibracionais referentes à fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nos espectros Raman. Assim, o sistema, a curta distância, também se mostra mais organizado, pois o espectro, nas várias temperaturas de processamento, apresenta característica predominante da fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ cristalina.

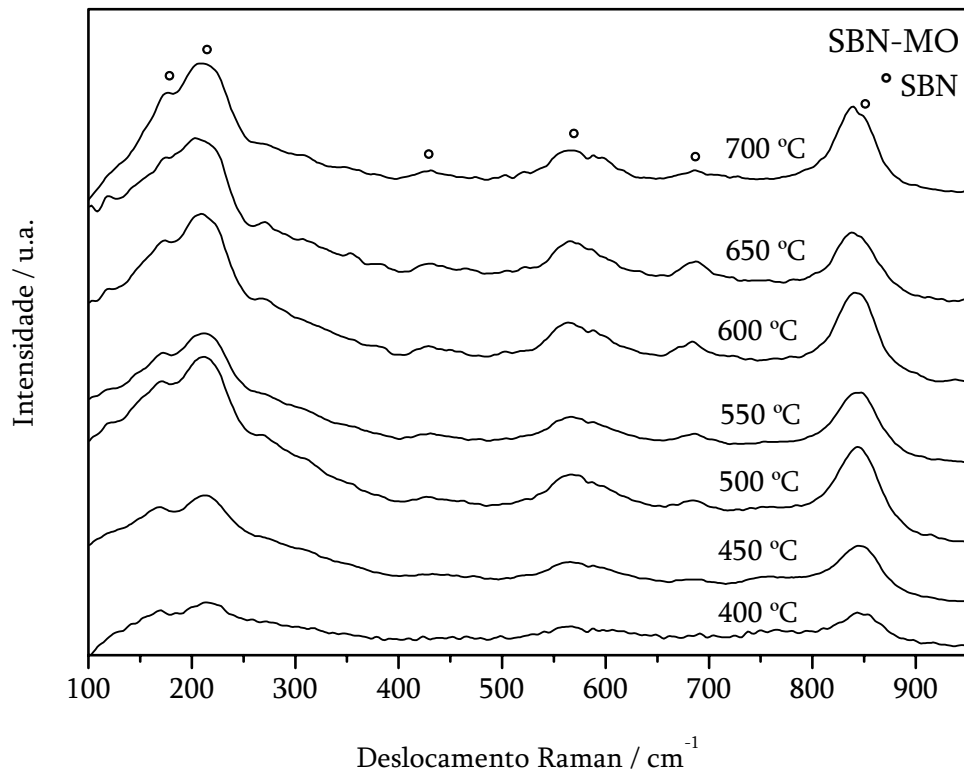


Figura 11. Espectro Raman das amostras do SBN calcinadas em MO.

Para determinar o “gap” experimental do SBN em função da temperatura de calcinação foram realizadas medidas de UV-visível. A Tabela 4 e as Figuras de 12 a 18 ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para o SBN calcinado em diferentes temperaturas, em forno convencional, por 2 horas em atmosfera de oxigênio. A Tabela 5 e as Figuras de 19 a 25 ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para as amostras do SBN obtidas em forno de microondas por 10 minutos.

Tabela 4. “Band gap” (eV) de amostras SBN processadas em FC e MO

	“Band gap” (eV)						
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
SBN-FC	1,87	2	2,15	2,17	2,2	2,7	2,72
SBN-MO	1,97	2,46	2,52	2,58	2,60	2,72	2,75

O material cristalino de SBN mostrou um tipo de banda de material altamente organizado. Além disso, na região de alta energia da curva de absorbância, então, o “gap” da banda de energia óptica é relacionado à absorbância, e à energia do fóton pela seguinte equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{opt})^2, \quad (8)$$

em que h é a constante de Planck, ν é a frequência e E_{opt} é o “gap” visual da banda [60]. Os resultados obtidos, ilustram os que os dados são consistentes com a interpretação da absorbância óptica, ou seja, o “gap” visível da banda é controlado pelo grau de desordem estrutural da amostra de SBN.

À medida que o tempo de calcinação é aumentado, o “gap” aumenta, diminuindo os estados deslocalizados, ou seja, organizando o sistema. O fato dos materiais desordenados terem “gap” experimental menor que os materiais ordenados está relacionado com a presença de estados deslocalizados na região do “gap” nos materiais desordenados (vacâncias, tensões na rede, etc). Estes defeitos geram novos estados eletrônicos, determinando um “gap”, que nos materiais desordenados, é menor que nos materiais cristalinos.

Os mecanismos de transferência de elétrons, em virtude da quebra de simetria e formação de defeitos pontuais alteram as propriedades fotoluminescentes do material, as quais são os átomos que contribuem na banda de valência e na banda de condução e os orbitais que mudam nestes processos [61, 62].

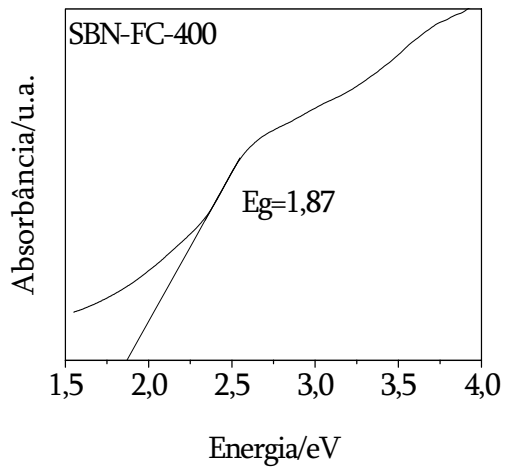


Figura 12. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 400°C em FC.

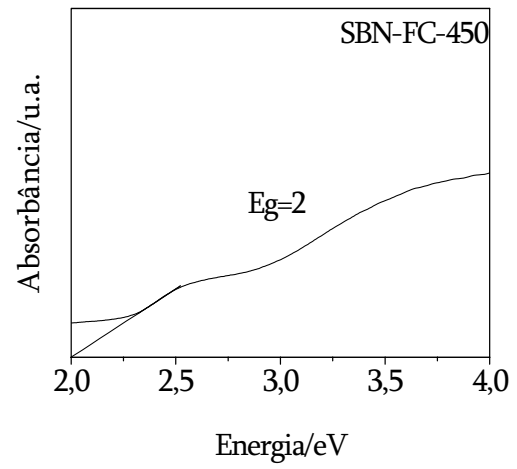


Figura 13. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 450°C em FC.

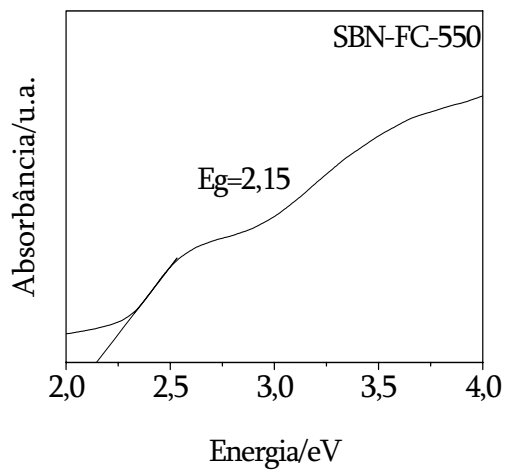


Figura 14. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 500°C em FC.

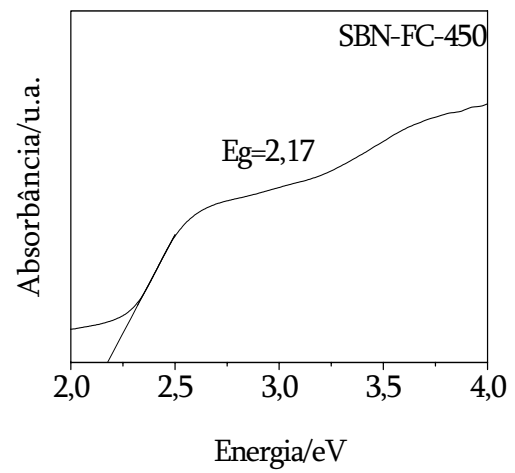


Figura 15. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 550°C em FC.

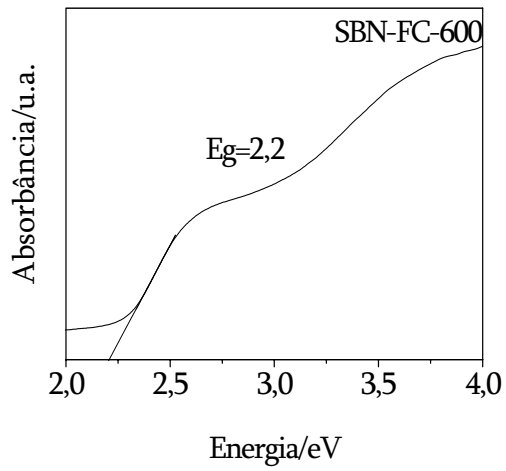


Figura 16. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 600°C em FC.

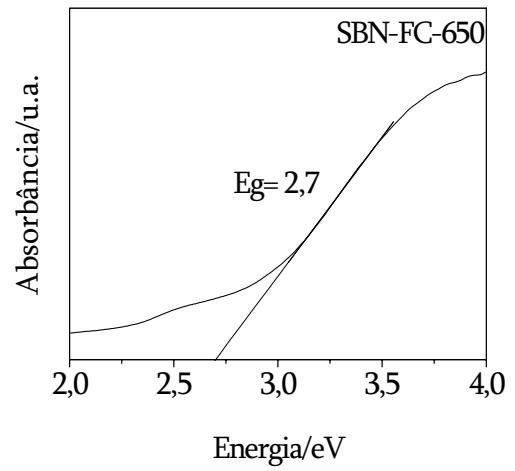


Figura 17. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 650°C em FC.

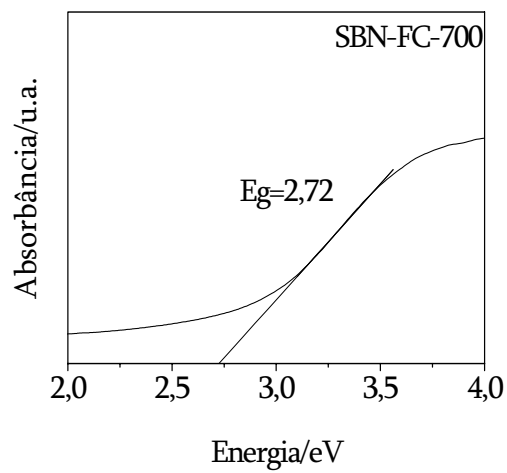


Figura 18. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 700°C em FC.

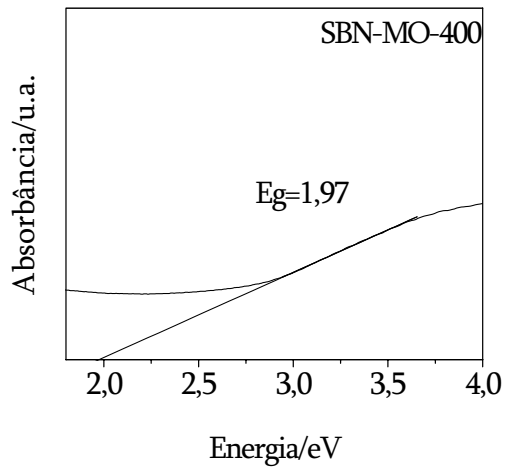


Figura 19. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 400°C em MO.

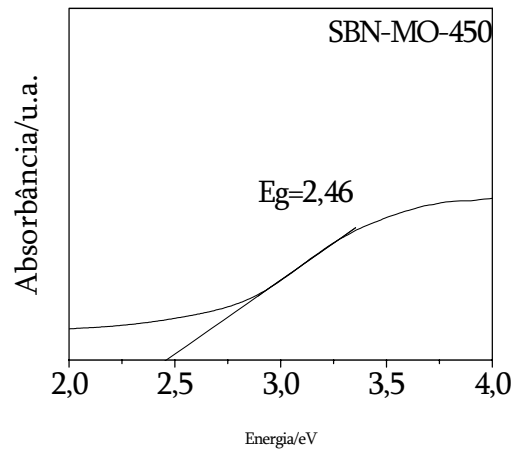


Figura 20. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 450°C em MO.

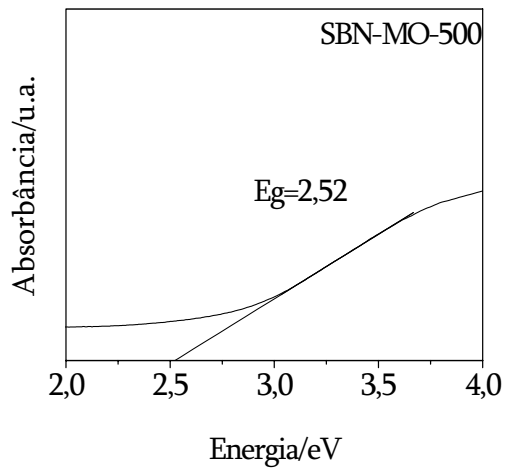


Figura 21. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 500°C em MO.

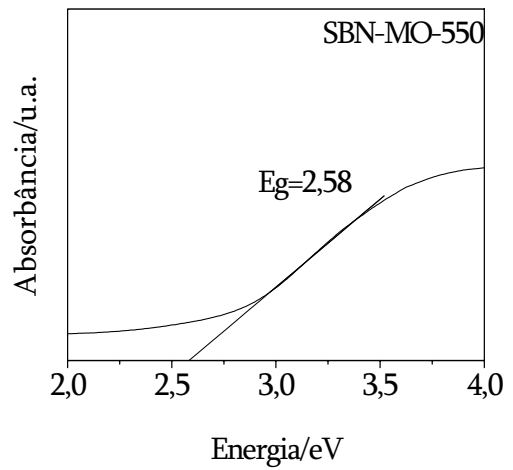


Figura 22. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 550°C em MO.

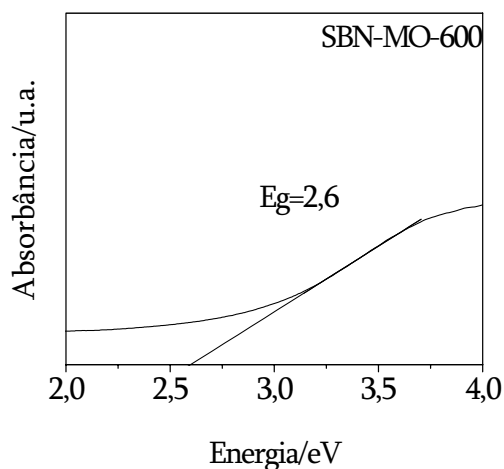


Figura 23. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 600°C em MO.

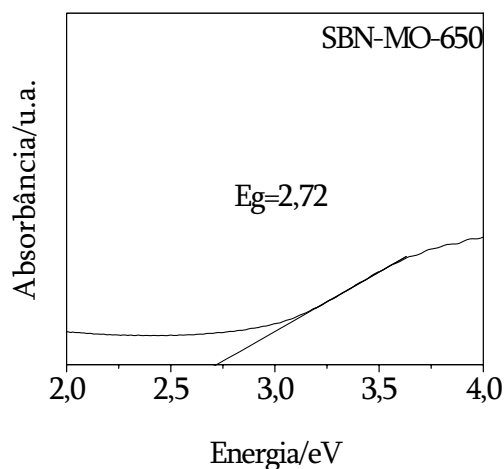


Figura 24. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 650°C em MO.

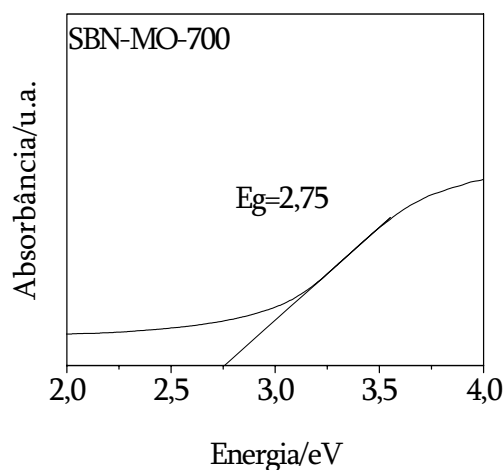


Figura 25. Espectro de UV-vis do SBN calcinado a 700°C em MO.

As amostras de SBN tratadas em forno convencional mostraram uma transição entre bandas típica de materiais cristalinos. Estes resultados demonstraram que os dados estão consistentes com a interpretação na qual a extremidade de absorção óptica exponencial e o “gap” de banda óptico são controlados pelo grau de desordem estrutural na rede do composto SBN.

De outra maneira, estes resultados mostram que a absorção está associada aos novos estados localizado no “gap”. Nota-se que nos espectros das amostras de SBN tratadas em forno convencional, nas temperaturas de 400 a 650°C, aparecem duas bandas distintas, que podem ser indexadas às fases β -Bi₂O₃ e SrBi₂Nb₂O₉ do SBN, já detectadas pelas técnicas de DRX e Raman. Dessa forma, os espectros de UV, na região do visível, também indicam a presença das fases distintas presentes na estrutura de SBN.

A fase intermediária do SBN está atribuída à presença de Bi₂O₃, composto que apresenta quatro fases diferentes, a saber: α -, β -, γ -, e δ -Bi₂O₃, a fase, β -Bi₂O₃, encontrada no material, possui uma estrutura do tipo fluorita distorcida [63]. Estas possuem estruturas cristalinas e propriedades físicas diferenciadas (elétricas, ópticas, etc.). Assim, a 300K, o “gap” de banda da fase tetragonal, β -Bi₂O₃, encontrada no SBN, é igual a 2,58 eV [64, 65], valor este, coerente com os resultados encontrados neste trabalho, que variam de 1,87 a 2,7 eV para a fase fluorita do SBN.

De acordo com Leontie et.al. [66], altas taxas de aquecimento resulta em valores mais elevados de E_g , enquanto que, o impacto das taxas de resfriamento não foi significativo. Isso se deve ao fato de que altas taxas de aquecimento em microondas podem organizar mais o material, o que explica os valores mais altos das amostras obtidas em forno de microondas. Ademais, também foi comprovado que quando processadas em forno de microondas, as amostras, não apresentam a fase fluorita (mais desorganizada) em suas estruturas, pois os espectros de UV-vis indicam apenas uma única banda nas amostras tratadas em microondas.

As Figuras 26 e 27 apresentam os espectros de fotoluminescência (FL), obtidos a temperatura ambiente, dos pós de SBN submetidos a um tratamento térmico em forno convencional por 2 horas em atmosfera de oxigênio e em forno de microondas, por 10 minutos, respectivamente.

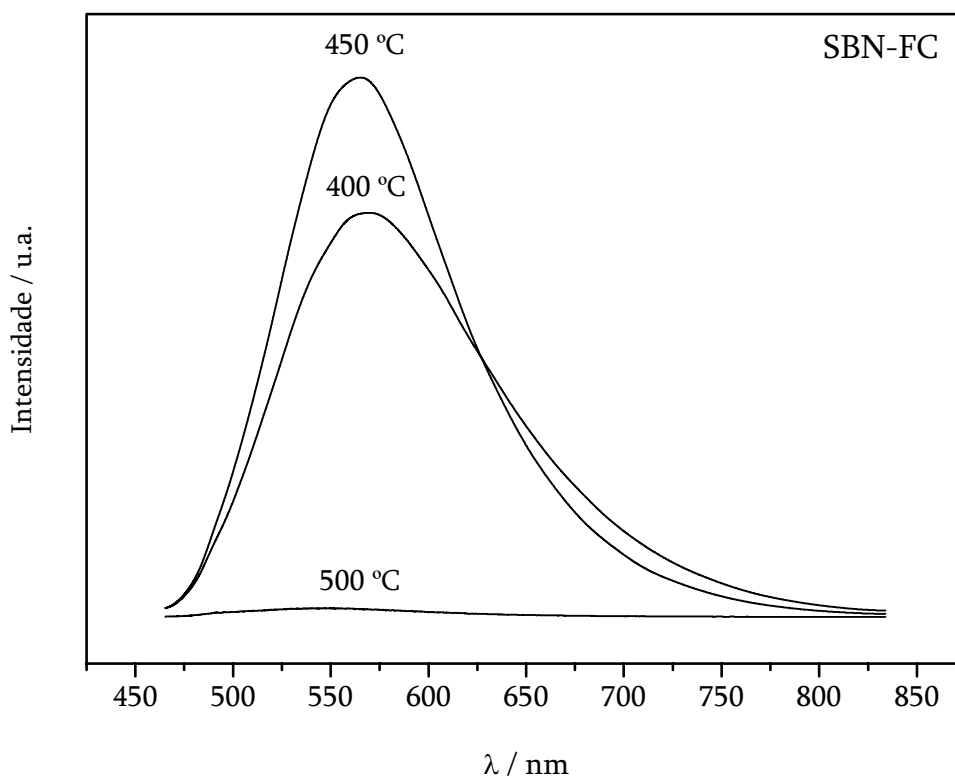


Figura 26. Espectros de FL das amostras do SBN, calcinadas em FC.

A emissão de FL é associada com o grau de ordem-desordem estrutural e aos defeitos existentes na estrutura do SBN. Podemos atribuir a desordem estrutural na estrutura aos clusters complexos $[\text{NbO}_5 \cdot \text{V}_0^x]$, $[\text{NbO}_5 \cdot \text{V}_0^\bullet]$, $[\text{NbO}_5 \cdot \text{V}_0^{\bullet\bullet}]$ e Bi_2O_3 . A desordem na fase tetragonal de Bi_2O_3 (fluorita) pode ser representada por vacâncias complexas de oxigênio. Sabe-se que os elétrons determinam propriedades de transportes como condutividade elétrica, mas este fenômeno não é observado. Isto indica que os “buracos” estão quase aprisionados ao redor dos defeitos [67].

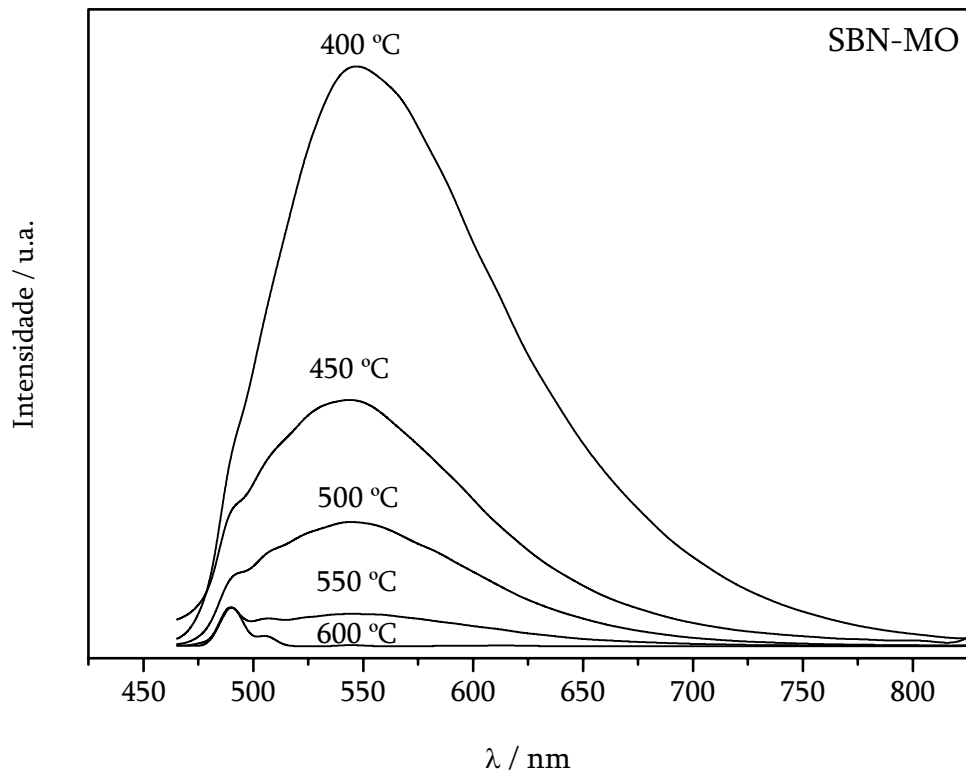
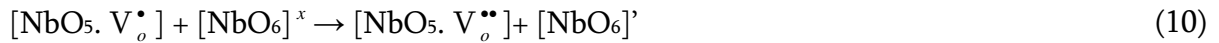


Figura 27. Espectros de FL das amostras do SBN calcinadas em MO.

De acordo com a hipótese proposta por Korzhik et al. [68], existem estados localizados vagos associadas a defeitos como vacâncias de oxigênio no “gap” de banda acima da banda de valência e abaixo da banda de condução. Assim, aumentando a ordem do sistema, reduzimos estas vacâncias, uma vez que um elétron advindo da banda de condução perde energia e reocupa os níveis de energia na banda de valência.

Portanto, a maioria das vacâncias de oxigênio são vacâncias “complexas” na ordem-desordem estrutural. Nesta estrutura, o cluster complexo, $[\text{NbO}_5 \cdot \text{V}_o^x]$ é um candidato a doador eletrônico, enquanto que $[\text{NbO}_6]^x$ pode ser um aceptor, de acordo com as seguintes equações:



em que $[\text{NbO}_6]'$ é doador, $[\text{NbO}_5. \text{V}_o^\bullet]$ é doador-acceptor e $[\text{NbO}_5. \text{V}_o^{\bullet\bullet}]$ é acceptor de elétrons.

A presença das espécies $[\text{NbO}_6]'$ e $[\text{NbO}_5. \text{V}_o^\bullet]$ estabilizam os defeitos, via compensação de cargas. Assim, estes complexos são considerados na associação com oxigênio, estrôncio e bismuto possivelmente encontrados neste material. Uma larga e intensa banda luminescente com um máximo em aproximadamente 550 nm na região visível (verde) foi observado na amostra tratada a 450°C, em forno convencional e em 400°C em forno de microondas. A FL é menor e/ou zero devido a presença da fase fluorita e a uma grande quantidade de defeitos causados pela desordem na estrutura de SBN.

Quando a temperatura aumenta, a desordem causada pela fase fluorita e pela espécie $[\text{NbO}_5. \text{V}_o^x]$ no SBN diminui e como consequência temos o aumento da intensidade da FL. Portanto, as espécies $[\text{NbO}_6]'$ e $[\text{NbO}_5. \text{V}_o^\bullet]$ podem ser responsáveis pelo comportamento da FL, resultante da ordem-desordem estrutural do SBN. Por outro lado, o aumento dos “clusters” de $[\text{NbO}_6]$ afeta a ordem estrutural do sistema, reduzindo a intensidade da FL. Por fim, o desaparecimento da FL nas amostras de SBN processadas em forno convencional a 550, 600, 650 e 700°C e em 650 e 700°C em forno de microondas pode ser causado pela existência da espécie $[\text{NbO}_6]$, presente no SBN cristalino, visto que temos uma fração desprezível de defeitos e de desordem estrutural, que são necessários para o aparecimento da FL. Yang, et.al. [69] sugerem que o processo de FL pode envolver estados intermediários de defeitos nas fronteiras do cristalito, sendo que, o principal mecanismo envolvido na FL observada é devido a presença da excitação de $\text{Nb}^{4+}-\text{O}^-$ no octaedro $[\text{NbO}_6]$. No entanto, nossa hipótese para explicar a FL no SBN se fundamenta na evolução estrutural, ou seja, em função da ordem-desordem estrutural. Logo, pelos resultados de FL do SBN, obtidos em microondas (Figura 27), percebemos uma gradual

diminuição da FL, que pode estar ligada a organização gradual proporcionada pelo tratamento térmico via radiação por microondas.

Em conclusão, a associação das técnicas de DRX e Raman é muito importante para investigar os estágios estruturais e as diferentes simetrias que antecedem a formação da fase SBN. A intensa FL, a temperatura ambiente, advinda da ordem-desordem estrutural do SBN, foi controlada pelas espécies $[\text{NbO}_6]'$, $[\text{NbO}_5.V_o^\bullet]$ e $[\text{NbO}_5.V_o^{\bullet\bullet}]$ e pelos defeitos causados pela transformação de fase fluorita para perovisquita no tratamento em forno convencional.

Vacâncias de oxigênio assumem uma grande importância na emissão de FL, devido a recombinação de elétrons (e') em vacâncias de oxigênio (V_o^\bullet) com h^\bullet fotoexcitado na banda de valência. A transferência de cargas entre os clusters gera o máximo de emissão a temperatura ambiente.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o intuito de elucidar a topografia, bem como acompanhar a evolução microestrutural dos pós de SBN obtidos pelos tratamentos térmicos em forno convencional e microondas.

A Figura 28 apresenta a microestrutura dos pós de SBN calcinados em forno convencional e sob atmosfera de O_2 , nas temperaturas de 400, 450 e 500°C, respectivamente. Todas estas amostras seguem uma mesma tendência no que se refere à morfologia dos grãos.

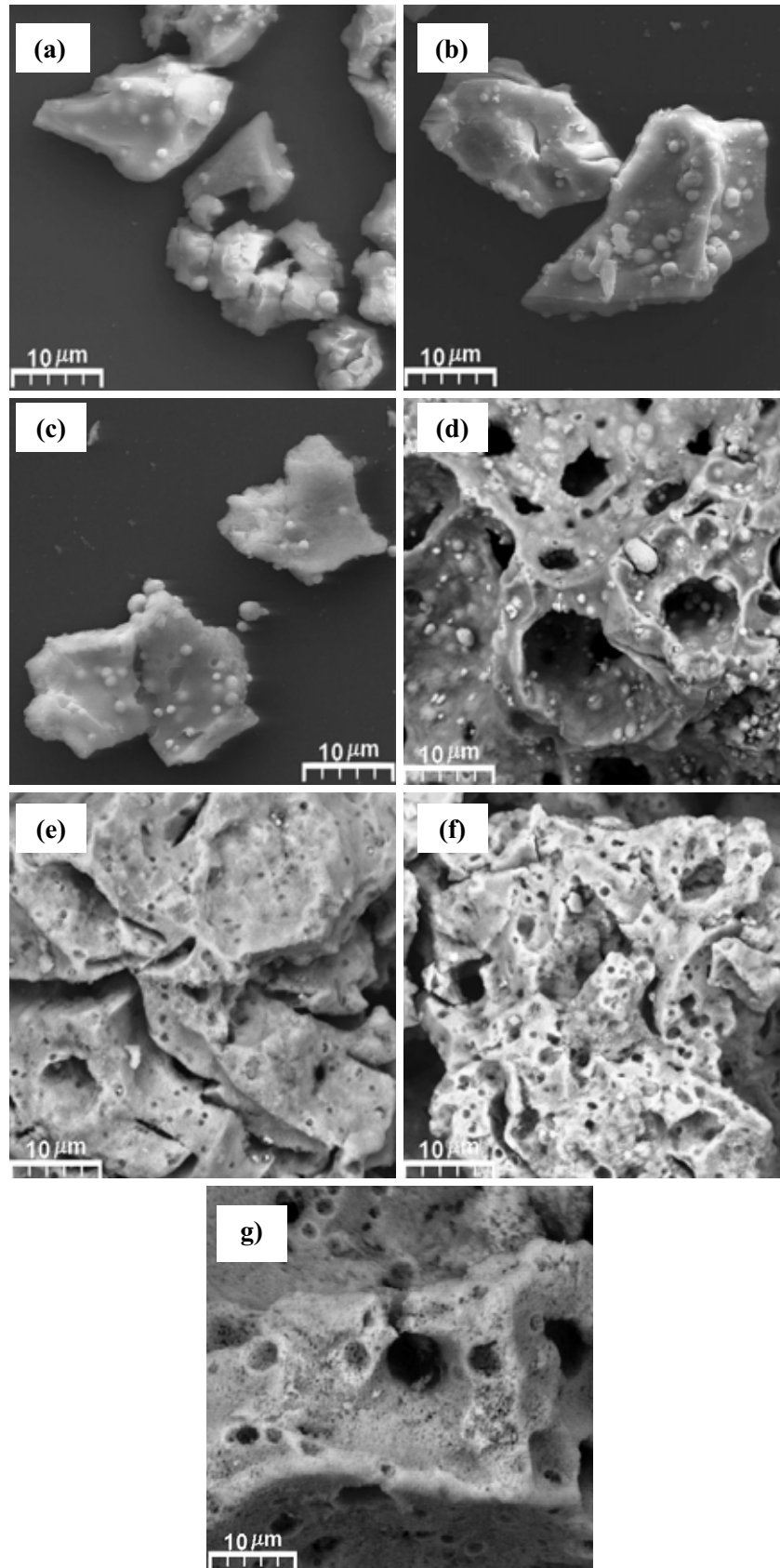


Figura 28. Imagens de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN tratados em FC calcinados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C e (g) 700°C.

Portanto, para esclarecer a constituição química de cada região da micrografia, ilustrada na Figura 29, em que a amostra foi calcinada a 450°C, em forno convencional, sob atmosfera de oxigênio, utilizou-se a técnica de EDX. Assim, as Figuras 30, 31 e 32 ilustram quantitativamente a porcentagem de cada espécie química em determinada região da amostra.

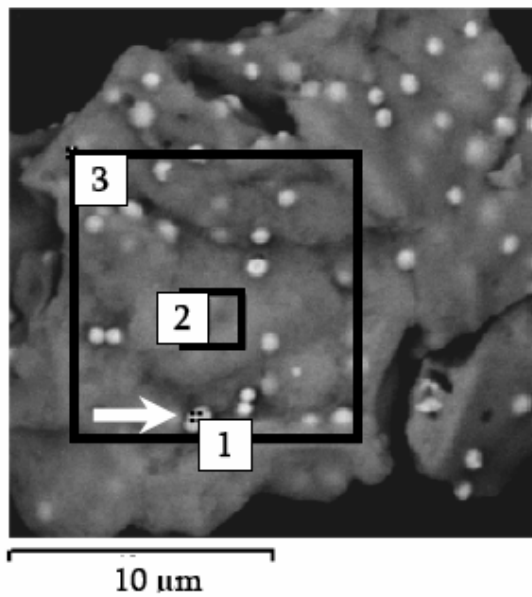


Figura 29. Imagem de MEV da amostra do SBN, calcinada a 450°C em FC e com aumento de 2.000 vezes, com as regiões em que foram feitas análises de EDX.

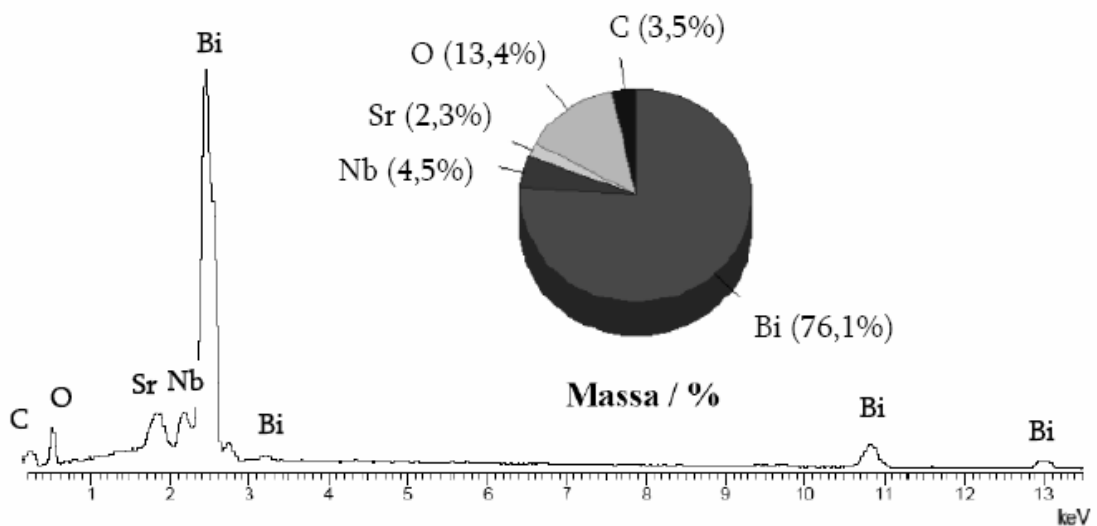


Figura 30. EDX da região 1 da amostra do SBN, tratada a 450°C em FC.

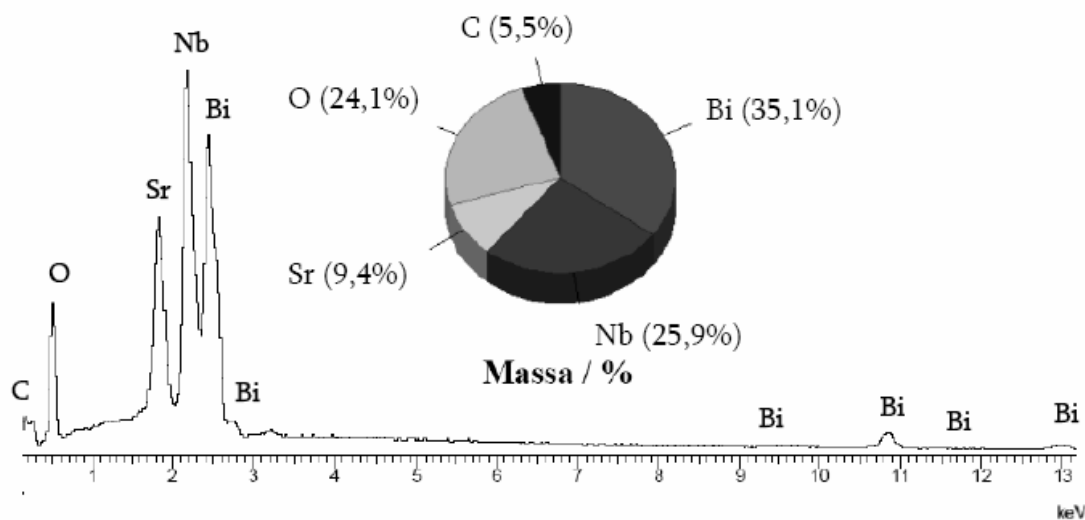


Figura 31. EDX da região 2 da amostra do SBN, tratada a 450°C em FC.

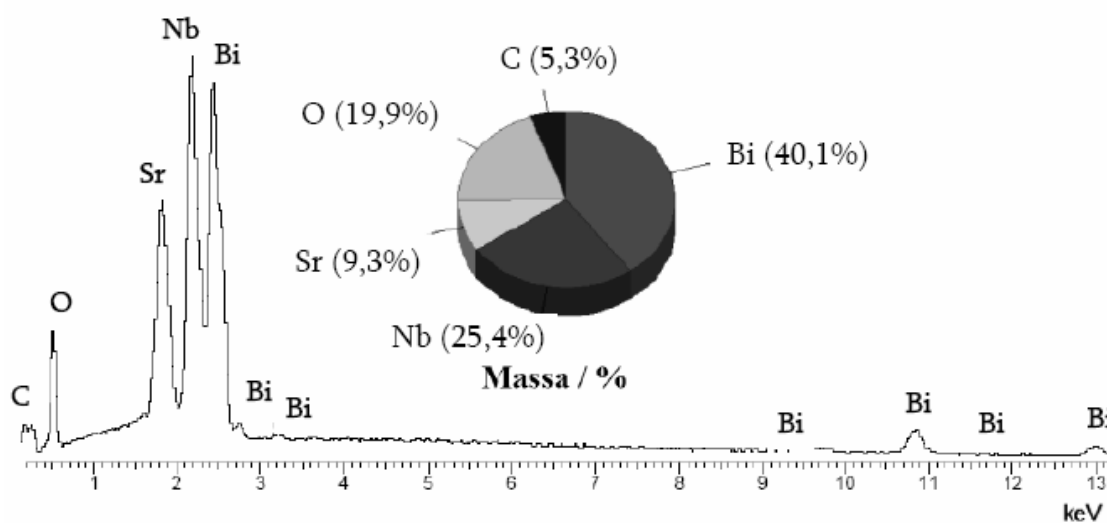


Figura 32. EDX da região 3 da amostra do SBN, tratada a 450°C em FC.

Dessa maneira, pôde-se comprovar que os grãos esféricos contidos na amostras processadas abaixo de 500°C, em forno convencional, podem ser atribuídos ao bismuto que comprova a presença da fase β -Bi₂O₃. A presença desta fase, nas amostras, nessas temperaturas, foi também confirmada pelas técnicas de DRX, Raman e UV-vis.

Por outro lado, as amostras foram calcinadas, em atmosfera de oxigênio, nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C, os pós exibem uma morfologia em forma aglomerados e à medida que a temperatura de processamento aumenta, as partículas se densificam ainda mais.

É possível verificar, também, a ausência de grãos esféricos, atribuídos ao bismuto, o que comprova que em temperaturas mais elevadas obtemos predominantemente a fase perovisquita, em concordância com os resultados de DRX ,Raman e UV-vis, já discutidos.

A Figura 33 apresenta imagens de MEV obtidas dos pós calcinados em forno de microondas durante 10 minutos.

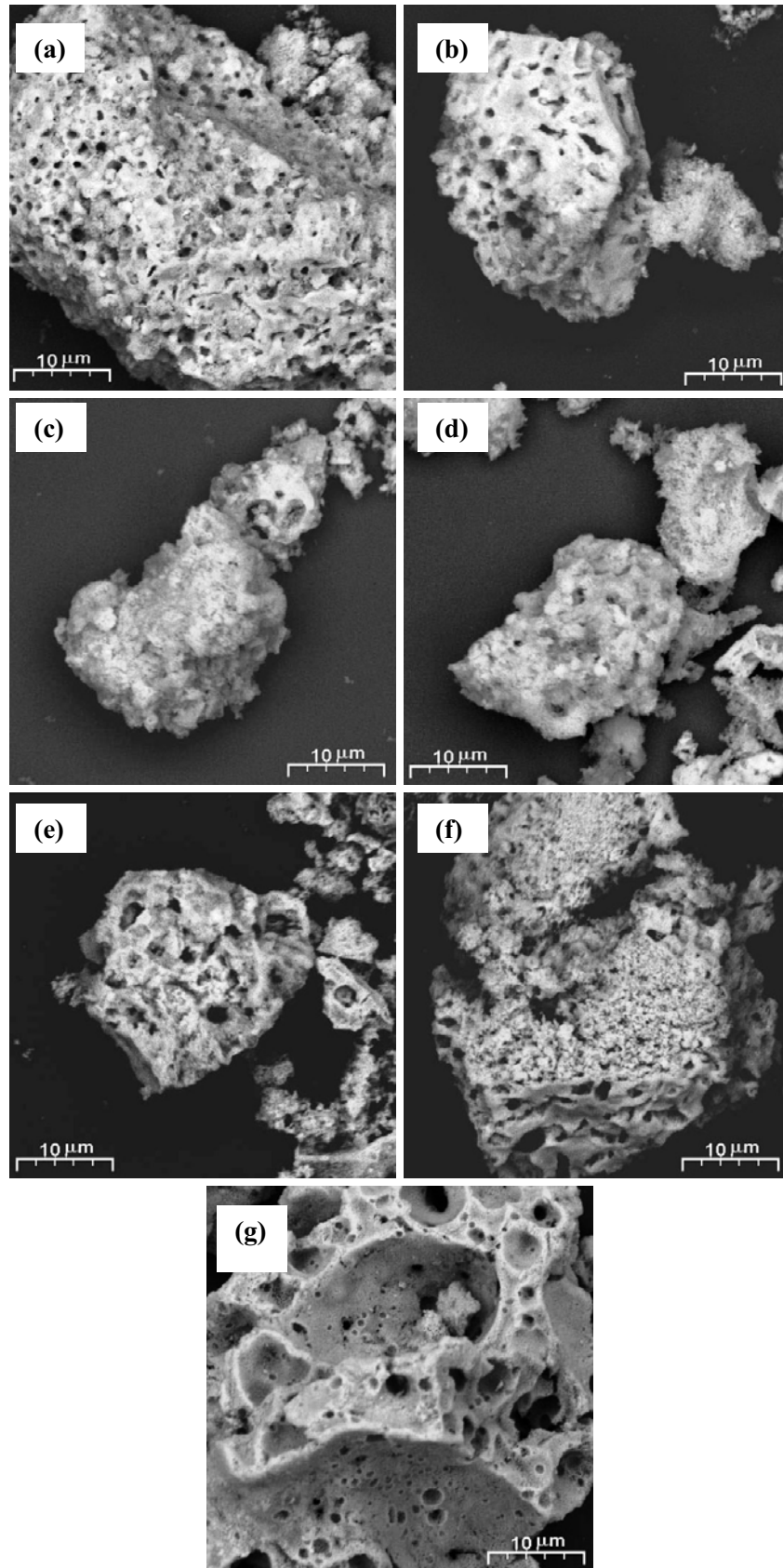


Figura 33. Imagem de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN tratados em MO por 10 minutos, calcinados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C e (g) 700°C.

Podemos concluir que diferentemente das amostras tratadas em forno convencional, estas últimas não apresentam a fase fluorita em sua composição. Isso ocorre em virtude do processamento rápido que provoca uma organização mais efetiva da estrutura cristalina do SBN.

Dessa maneira, verificamos que o tratamento térmico, via radiação por microondas favorece uma cristalização mais rápida, sem a presença da de fases secundárias, como a fase fluorita do SBN. Portanto, as imagens de MEV das amostras de SBN processadas em forno de microondas confirmam os dados obtidos pelas técnicas de DRX, Raman e UV-vis, discutidas neste trabalho.

5.3 SBN:Eu obtido em forno convencional e forno de microondas

Neste trabalho, o íon Eu^{3+} com concentração de 1mol% foi adicionado na estrutura do SBN, via método dos precursores poliméricos para causar defeitos na matriz do material com o propósito de estudar a ordem-desordem estrutural do mesmo.

A FL do íon Eu^{3+} é caracterizada por um espectro de bandas estreitas e pode ser empregada como marcador da ordem-desordem na cristalização de materiais.

Os defeitos que influenciam a propriedade fotoluminescente foram investigadas pelas bandas obtidas, a temperatura ambiente como função do tratamento térmico.

A técnica de UV-visível foi usada como uma ferramenta, com a intenção de monitorar as mudanças na ordem-desordem estrutural (curta e média distância) no material estudado.

Assim, é necessária uma compensação de cargas quando se substitui o íon divalente Sr^{2+} pelos íons trivalentes do Eu^{3+} na estrutura do SBN.

Vacâncias de oxigênio no SBN:Eu podem ocorrer nas seguintes formas: V_o^x , que é neutra; V_o^\bullet , que tem carga positiva e V_o^{**} , duplamente carregada positivamente.

Portanto, quando Eu^{3+} substitui Sr^{2+} na matriz de SBN, temos uma compensação de carga por intermédio das vacâncias de Sr de acordo com as seguintes equações:



Vacâncias de estrôncio, descritas na equação (12), iriam compensar a carga de dois íons európio. Isto é possível porque os íons európio têm uma carga maior que o estrôncio causando mais defeitos (vacâncias) no material.

Para entender o comportamento deste sistema a longa distância foram realizados difratogramas de Raios X das amostras de SBN:Eu, processadas nas temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700°C, em forno convencional e em forno de microondas.

A análise dos difratogramas de Raios X das amostras de SBN:Eu tanto das amostras tratadas em forno convencional, Figura 34, quanto nas processadas em forno de microondas, Figura 35, indica a formação da fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (ortorrômbica) em temperaturas menores em relação aquelas obtidas no material sem a adição do dopante.

Além disso, não verificamos a formação da fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal) nos difratogramas ao longo da evolução do tratamento térmico. Logo, as vacâncias geradas pela adição do dopante európio acabam por diminuir as tensões existentes no material, culminando com uma cristalização mais rápida e sem o aparecimento de fases secundárias.

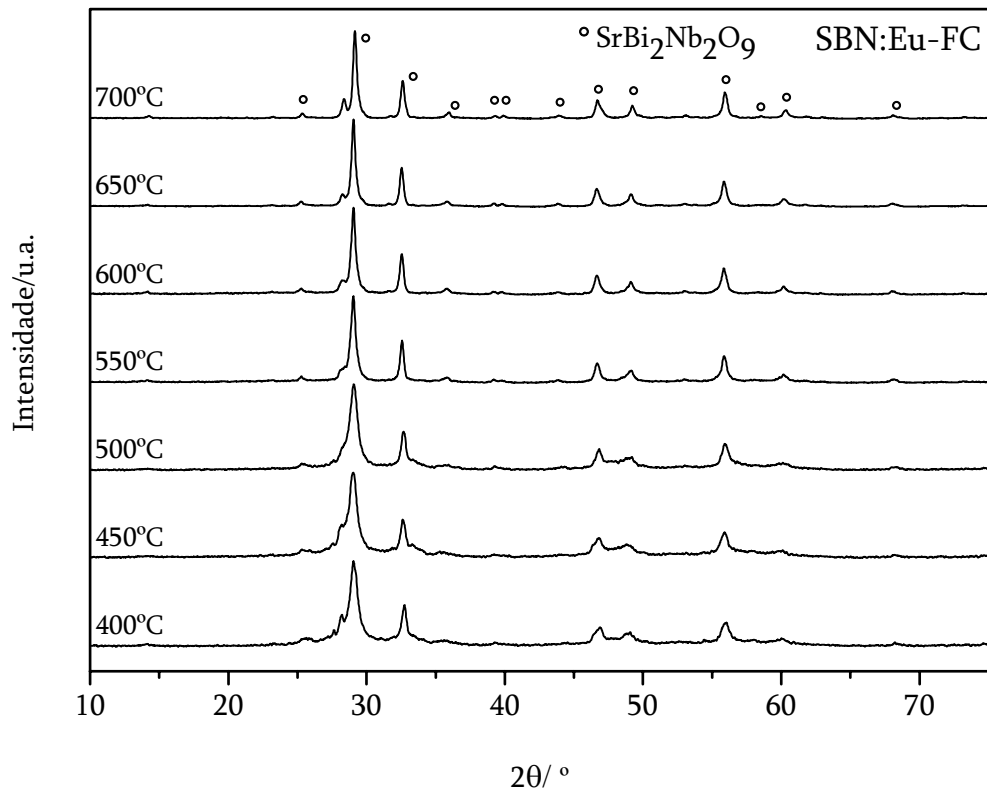


Figura 34. Difratoformas de raios X das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.

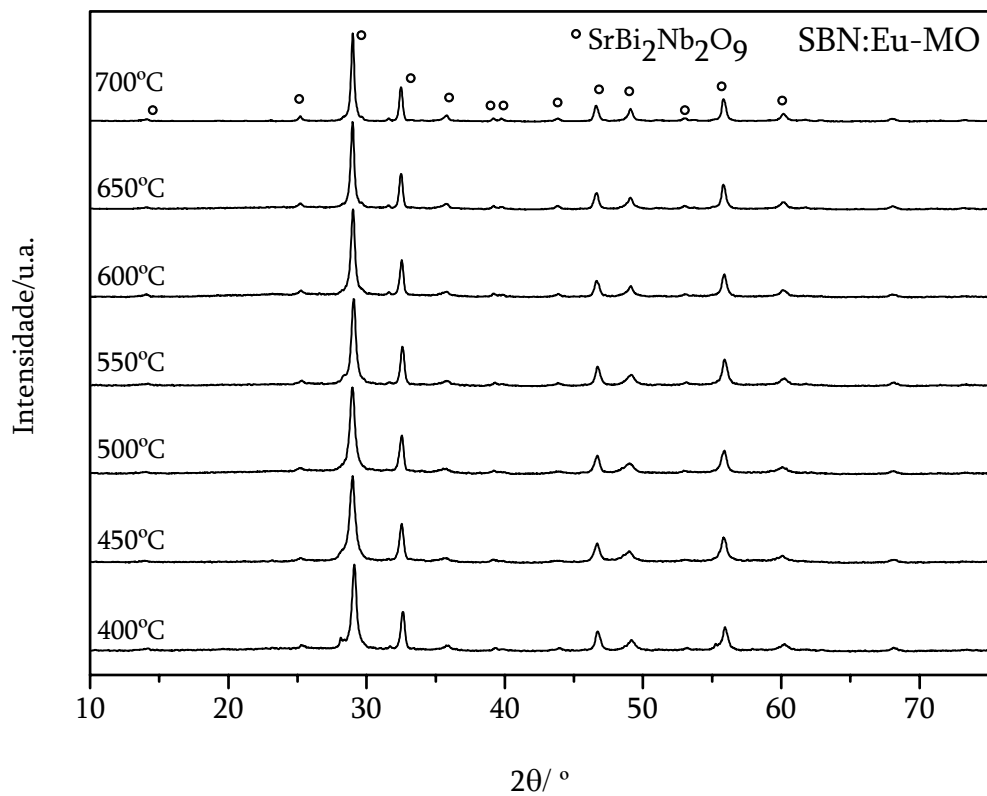


Figura 35. Difratoformas de raios X das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.

Concomitantemente, verificamos pela espectroscopia Raman que as amostras de SBN dopadas com 1 mol% de európio, mostrados na Figura 36, também propiciam a organização do sistema a curta distância. Os espectros Raman das amostras de SBN:Eu, tratadas a partir de 400°C até 700°C demonstram modos Raman típicos do SBN cristalino com a fase perovisquita (ortorrômbico). Comportamento este que se acentua ainda mais quando as amostras de SBN:Eu são tratadas em forno de microondas, como é ilustrado na Figura 37.

Com estes resultados é válido inferir que a dopagem com európio induz uma maior organização do sistema, levando-o a uma ordem maior a curta distância do material.

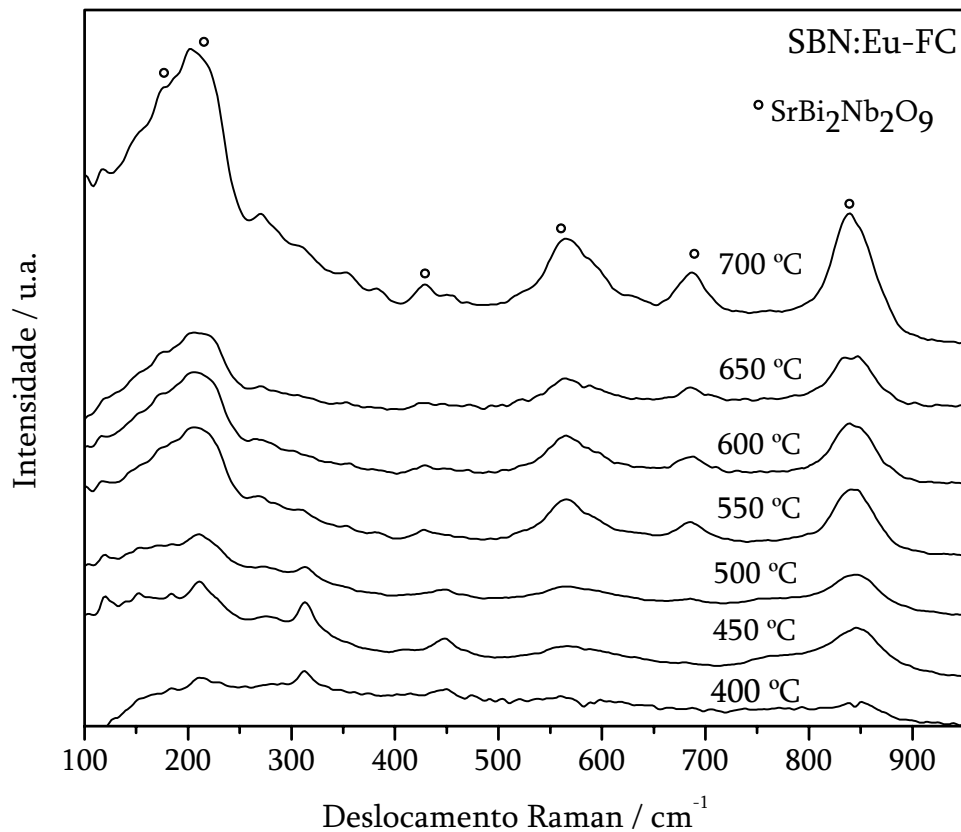


Figura 36. Espectro Raman das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.

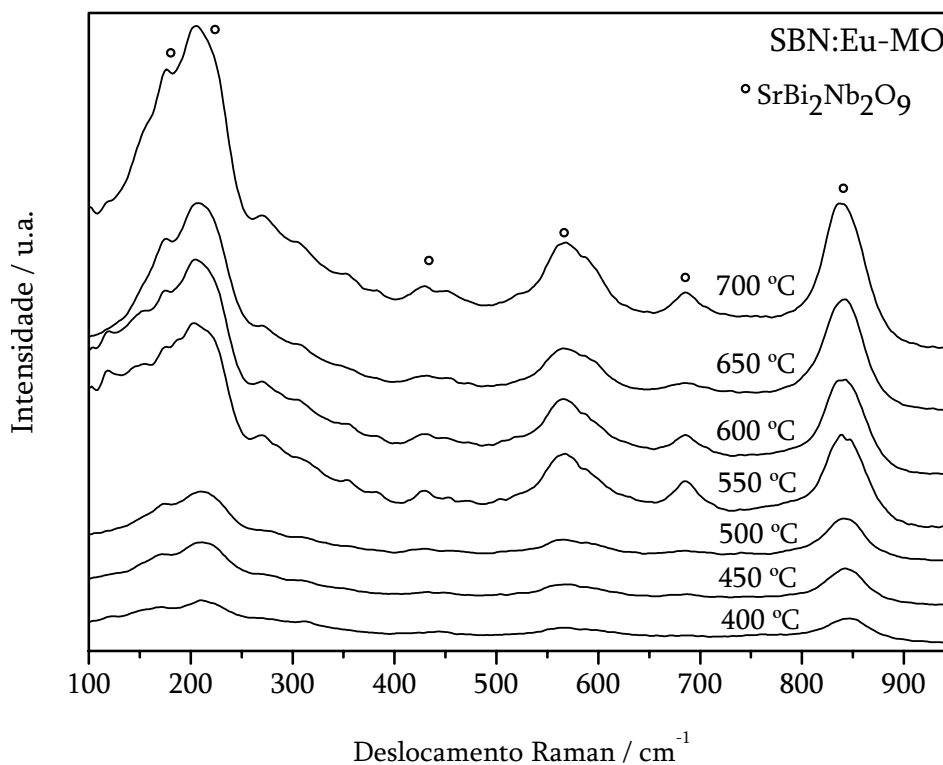


Figura 37. Espectro Raman das amostras do SBN:Eu calcinadas em MO.

Para determinar o “gap” experimental do SBN:Eu em função da temperatura de calcinação foram realizadas medidas de UV-visível. A Tabela 5 e as Figuras de 38 a 44 ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para o SBN:Eu calcinado em diferentes temperaturas, em forno convencional, por 2 horas em atmosfera de oxigênio. A Tabela 5 e as Figuras de 45 a 51 ilustram os resultados dos espectros de UV-visível para as amostras do SBN:Eu obtidas em forno de microondas por 10 minutos.

Tabela 5. “Band gap” (eV) de amostras SBN:Eu processadas em FC e MO

	“Band gap” (eV)						
	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
SBN:Eu-FC	2,52	2,55	2,66	2,67	2,67	2,7	2,72
SBN:Eu-MO	2,65	2,76	2,78	2,84	2,88	2,93	2,98

À medida que o tempo de calcinação é aumentado, o “gap” aumenta, diminuindo os estados deslocalizados, ou seja, organizando o sistema. A explicação do fato de que as amostras de SBN sem o dopante európio terem “gap” experimental menor que as amostras de SBN:Eu está relacionado com a presença de estados deslocalizados na região do “gap” (vacâncias, tensões na rede, etc). Estes defeitos geram novos estados eletrônicos, determinando um “gap”, que nos materiais desordenados, é menor que nos materiais ordenados.

Dessa forma, a presença do dopante favorece a diminuição das tensões existentes na rede de SBN, o que favorece um aumento no valor experimental do “gap” de banda das amostras de SBN:Eu. Além disso, os materiais processados em microondas apresentaram “gap” de banda ainda maiores em decorrência do alto grau de organização provocado pelo processamento por microondas.

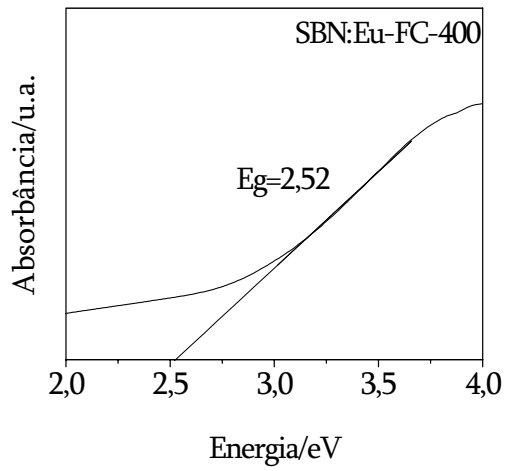


Figura 38. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 400°C em FC.

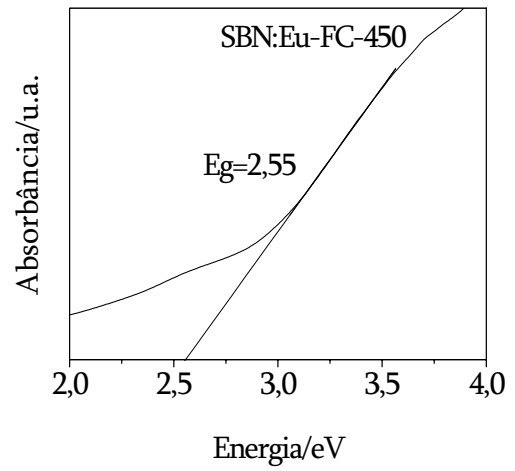


Figura 39. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 450°C em FC.

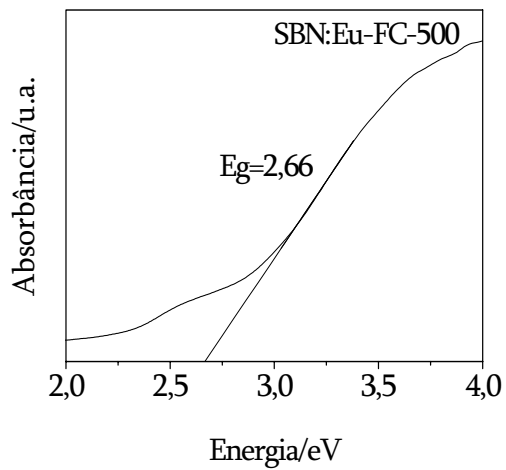


Figura 40. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 500°C em FC.

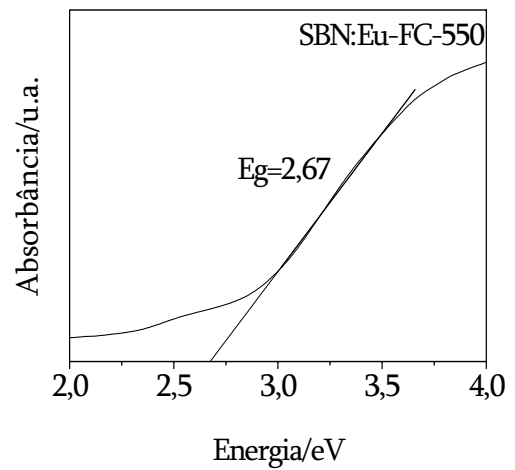


Figura 41. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 550°C em FC.

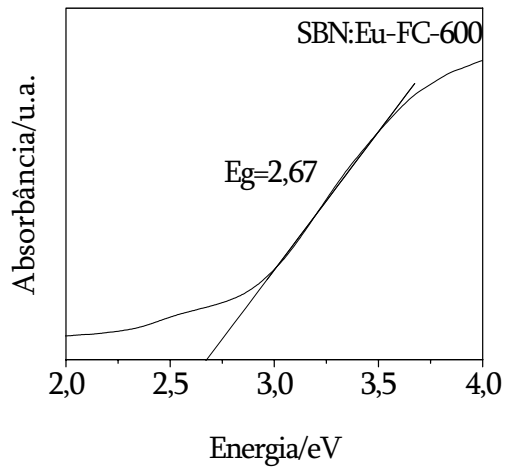


Figura 42. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 600°C em FC.

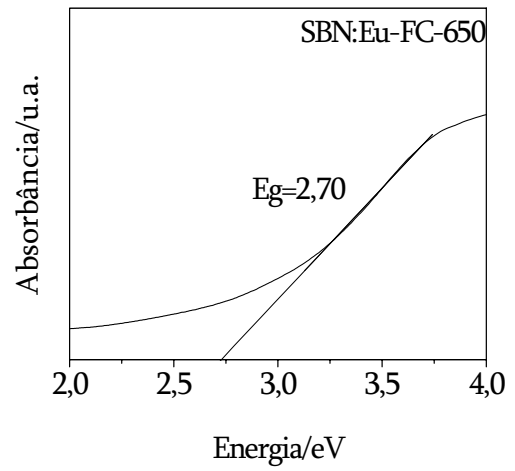


Figura 43. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 650°C em FC.

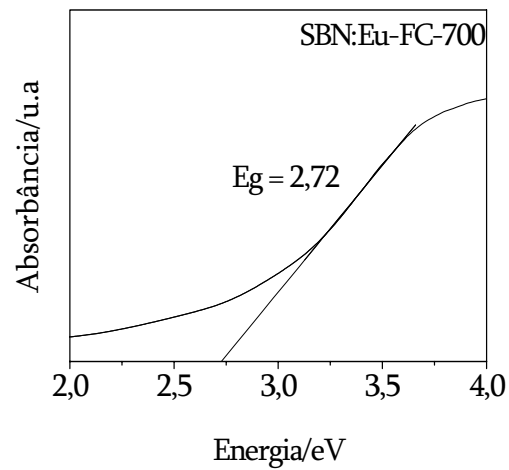


Figura 44. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 700°C em FC.

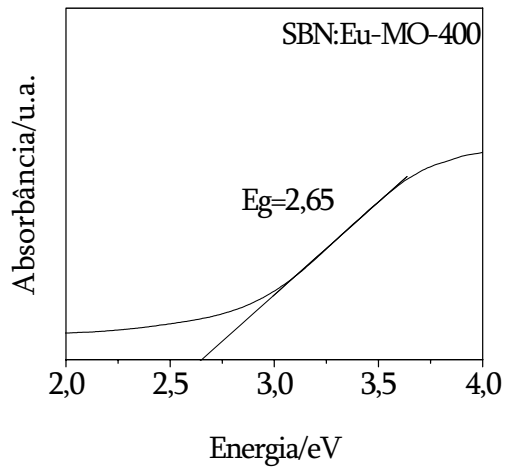


Figura 45. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 400°C em MO.

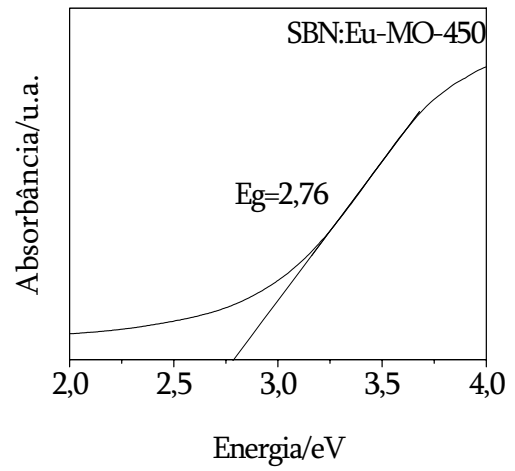


Figura 46. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 450°C em MO.

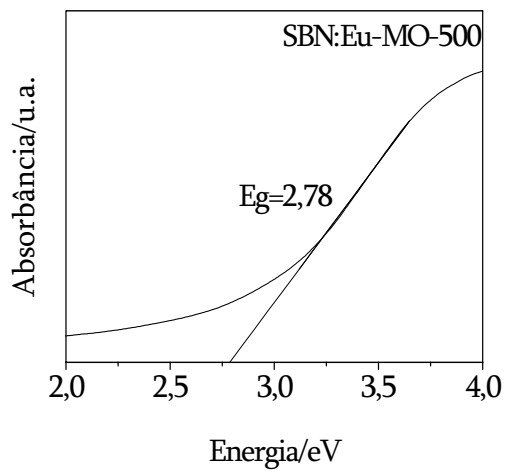


Figura 47. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 500°C em MO.

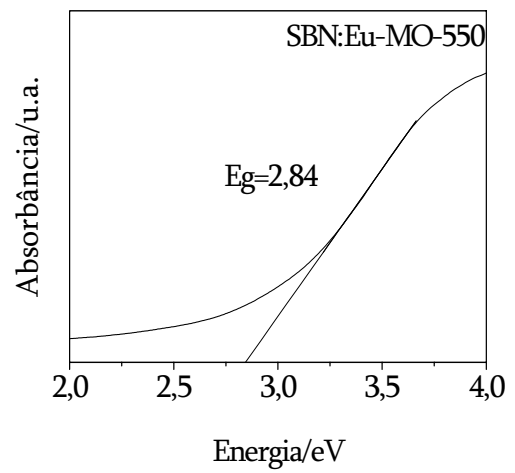


Figura 48. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 550°C em MO.

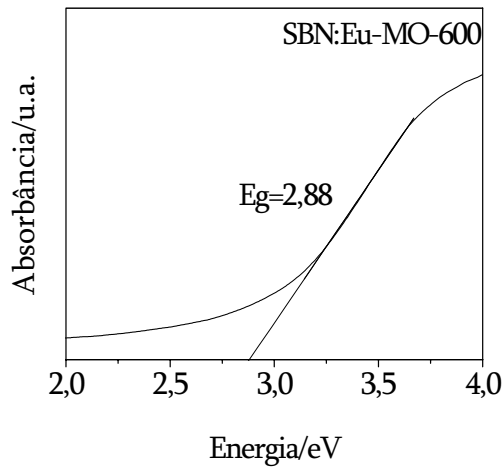


Figura 49. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 600°C em MO.

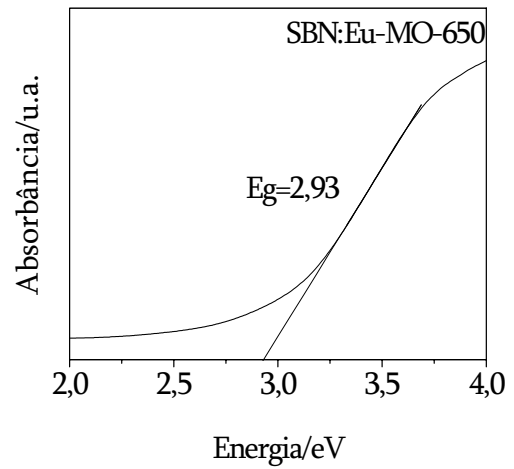


Figura 50. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 650°C em MO.

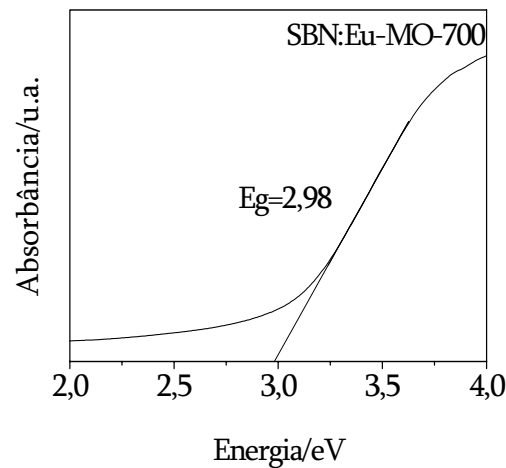


Figura 51. Espectro de UV-vis de SBN:Eu calcinado a 700°C em MO.

As Figuras 52 e 53 ilustram que a fotoluminescência é dependente do grau de ordem-desordem do material, assim essa propriedade acompanha a evolução estrutural do material. A explicação para este comportamento foi mostrada na seção anterior pelo modelo das vacâncias de oxigênio. O que se nota de diferente nestas amostras com európio é o aparecimento das linhas das transições deste elemento quando o material se cristaliza. Assim, esta terra rara, indica o momento da cristalização do material em função da sua temperatura.

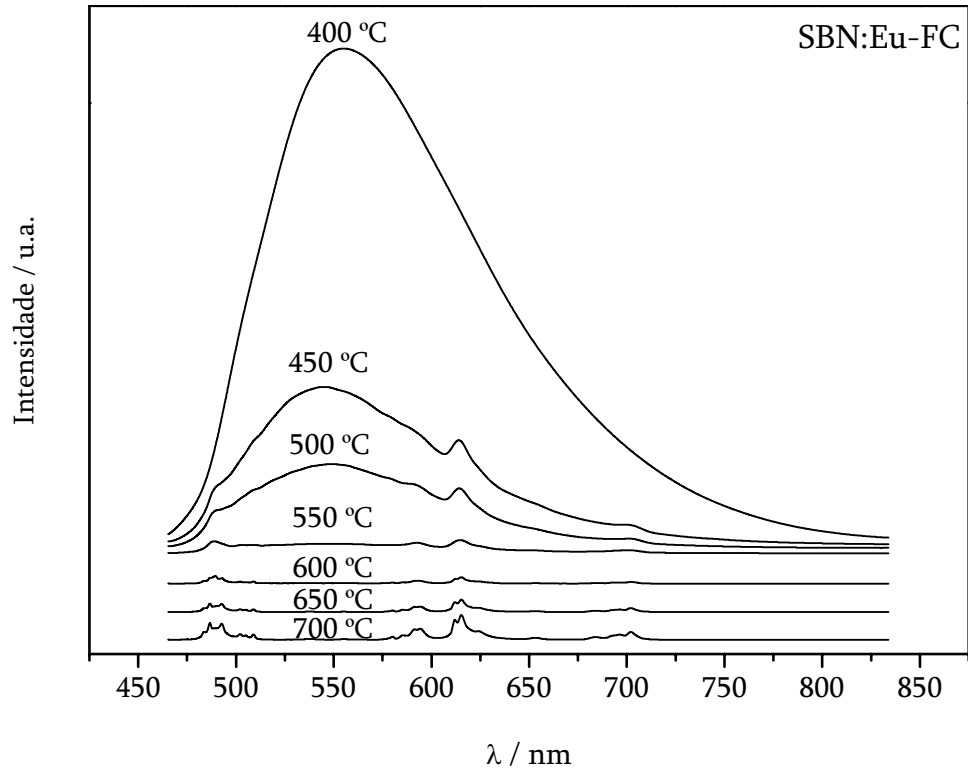


Figura 52. Espectros de FL das amostras do SBN:Eu calcinadas em FC.

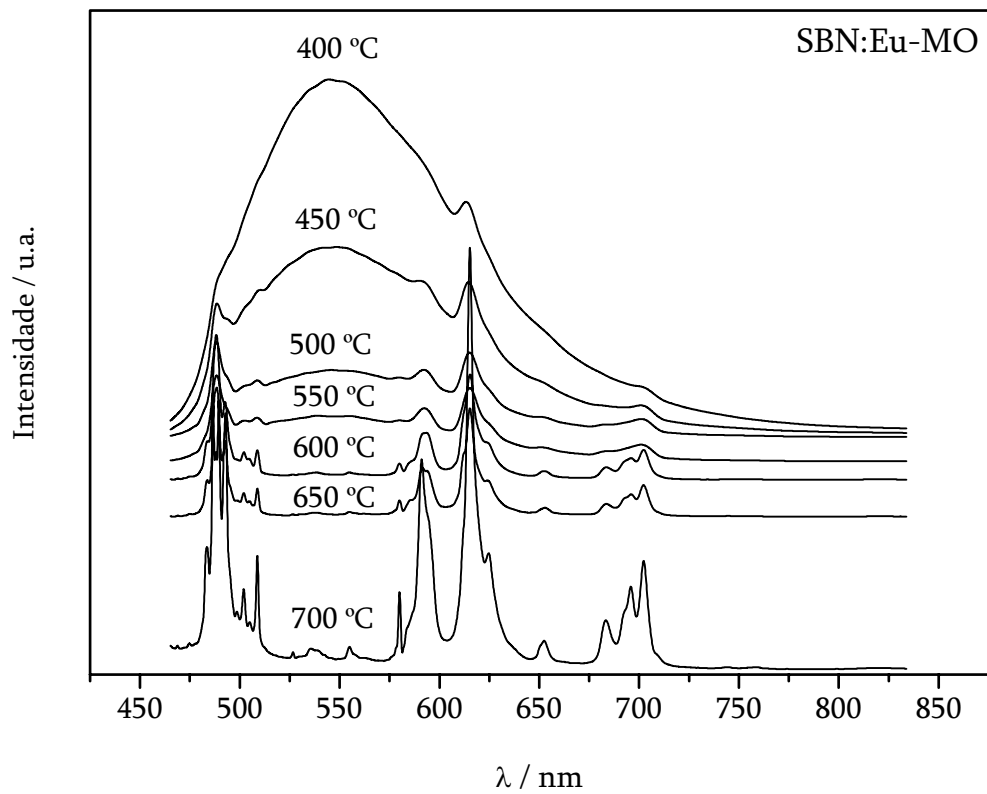


Figura 53. Espectros de FL das amostras do SBN:Eu calcinadas em MO.

A Figura 54 mostra o espectro de emissão, obtido a temperatura ambiente, usando um comprimento de onda, para excitação de 488nm, do SBN:Eu processado em forno convencional nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C por 2 horas. Em todos os espectros observa-se bandas de emissão características do íon Eu^{3+} , de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6. Transições do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-FC.

Transições	Comprimento de onda (nm)
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	538
${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	555
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	580
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	592
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	615
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	653
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	695

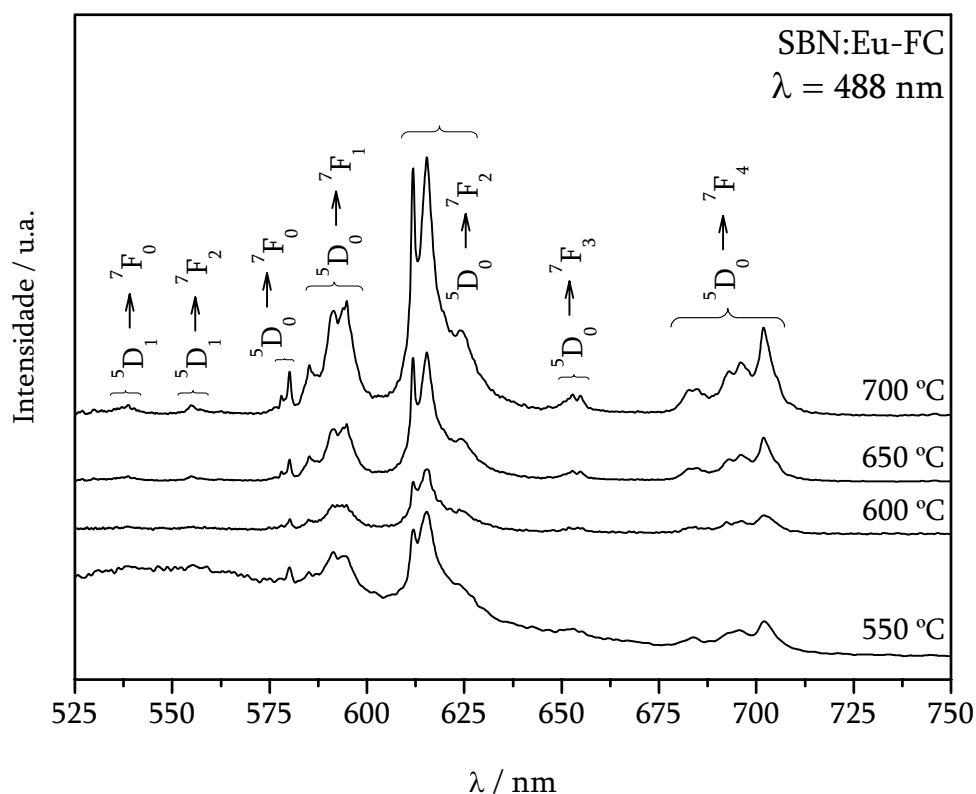


Figura 54. Espectro de emissão das amostras de SBN:Eu processadas em FC.

O Desdobramento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ indica a presença de 2 bandas em 578 e 580 nm, comprovando a presença de pelo menos 2 sítios diferentes de európio na matriz SBN. A presença desta banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ também indica que os íons Eu^{3+} devem ocupar sítios de simetria do tipo C_s , C_n ou C_{nv} [70].

A banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por mecanismo de dipolo magnético e sua intensidade não é consideravelmente alterada por perturbações do campo cristalino. Então, esta transição pode ser considerada como referência de todas as transições que estão ocorrendo no sistema [3].

Além disso, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico e sofre conseqüentemente bastante influência do campo cristalino, sendo chamada de transição hipersensitiva. Desta forma, relação de área entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com relação a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nos dá importantes informações a respeito de mudanças ambientais ao

redor do európio, então esta relação, pode ser usada como uma ferramenta no grau de distorção da simetria do sítio Eu na rede [71].

Assim, as razões das áreas (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) nos espectros de emissão para as amostras de SBN:Eu tratadas termicamente em forno convencional nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C são mostradas na Tabela 7 abaixo.

Tabela 7. Área relativa das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-FC.

Amostras	Área Relativa
SBN:Eu-FC-550	3,82
SBN:Eu-FC-600	2,81
SBN:Eu-FC-650	2,65
SBN:Eu-FC-700	2,60

Estes resultados indicam que o Eu^{3+} ocupa uma posição de maior simetria na rede a medida que temos um tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, favorecendo o processo a organização do SBN. Enfim, podemos deduzir que a substituição dos íons Sr^{2+} pelos íons Eu^{3+} no SBN, induzem mudanças estruturais que levam a diferentes ambientes químicos ao redor dos íons da terra rara, favorecendo o estudo da ordem-desordem no material.

Da mesma maneira, a figura 55 ilustra o espectro de emissão, obtido a temperatura ambiente, usando um comprimento de onda de 488nm, do SBN:Eu processado em forno de microondas nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C por 2 horas. Em todos os espectros observa-se bandas de emissão características do íon Eu^{3+} , de acordo com a Tabela 8.

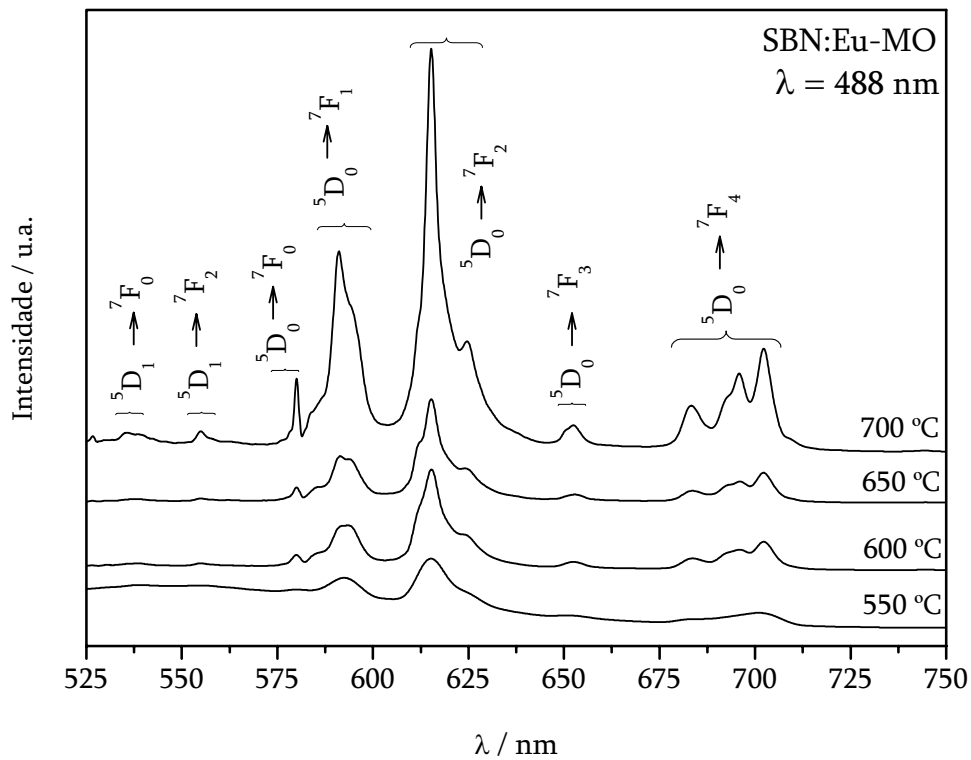


Figura 55. Espectro de emissão das amostras de SBN:Eu processadas em FC.

A banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ também indica que os íons Eu^{3+} devem ocupar sítios de simetria do tipo C_s , C_n ou C_{nv} [70].

Tabela 8. Transições do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-MO.

Transições	Comprimento de onda (nm)
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	537
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	555
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	580
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	590
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	615
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	652
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	693

A razão das áreas (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) nos espectros de emissão para as amostras de SBN:Eu tratadas termicamente em forno de microondas nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C foram de 3,82; 2,81; 2,65 e 2,60, respectivamente, como é mostrado na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9. Área relativa das transições (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) / (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) do Eu^{3+} nas amostras de SBN:Eu-MO.

Amostras	Área Relativa
SBN:Eu-MO-550	3,24
SBN:Eu-MO-600	2,96
SBN:Eu-MO-650	2,53
SBN:Eu-MO-700	2,50

Estes dados indicam que o Eu^{3+} ocupa uma maior simetria na rede a medida que temos o processo a organização do SBN, o que é ainda mais favorecido com o tratamento térmico por microondas. Logo, podemos inferir que a substituição dos íons Sr^{2+} pelos íons Eu^{3+} no SBN, conjuntamente com o tratamento térmico por microondas provocam notáveis mudanças estruturais, no que se refere à organização do sistema, propiciando o estudo mais minucioso da ordem-desordem no SBN.

As Figuras 56 e 57 ilustram as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de SBN:Eu processadas em forno convencional e em forno de microondas. Todas estas amostras seguem uma mesma tendência no que se refere à morfologia dos grãos e à cristalinidade. É importante notar que nessas amostras temos uma matriz densa na qual não estão depositados os grãos esféricos de bismuto como nas amostras de SBN obtidas em forno convencional; fato este que evidencia a não formação da fase fluorita como já esperávamos em decorrência dos resultados prévios de DRX, Raman e UV-vis. Logo, a presença do európio conduz a uma homogeneização da amostra e como decorrência a eliminação da fase fluorita da estrutura do SBN.

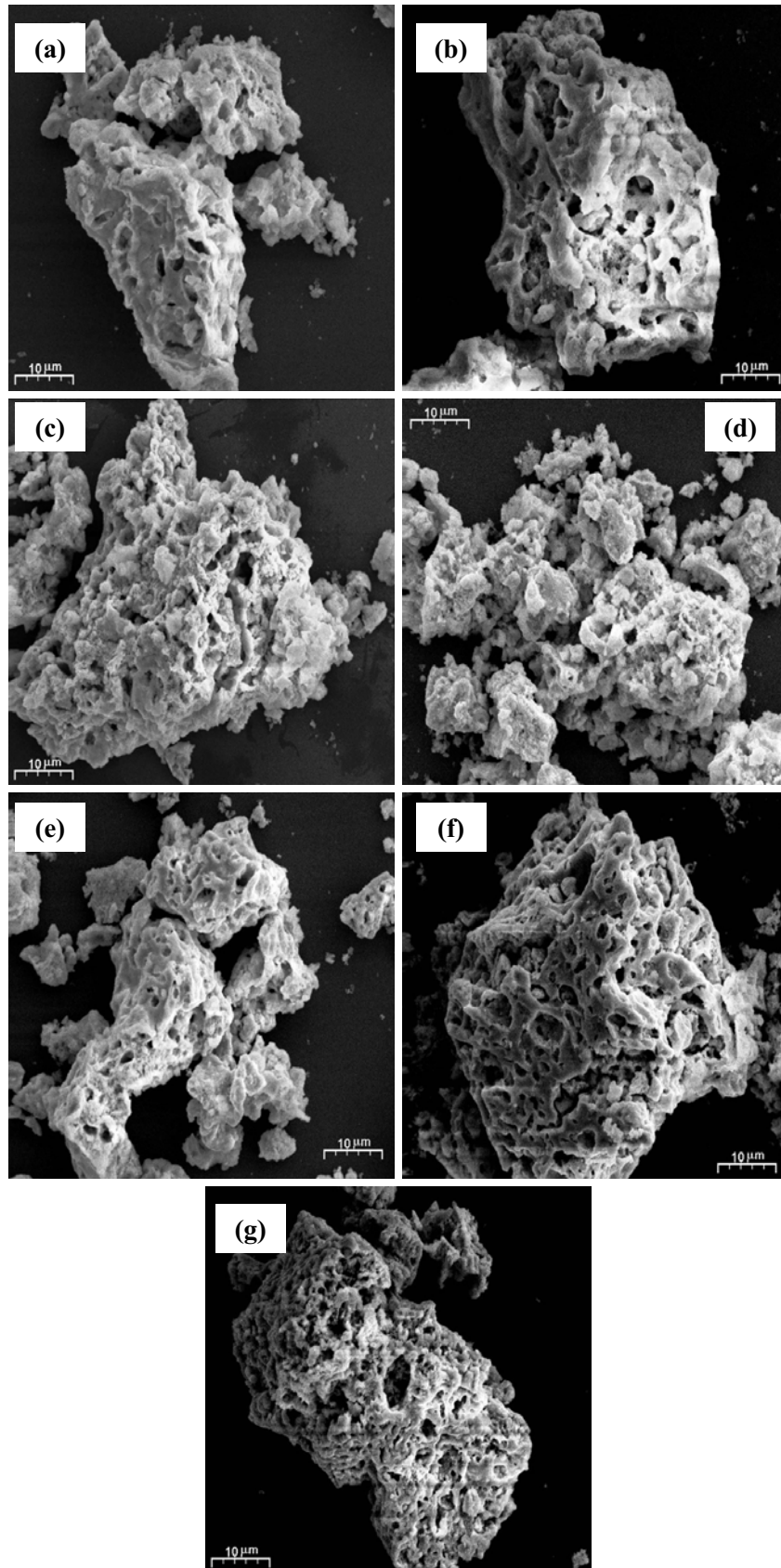


Figura 56. Imagens de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN:Eu tratados em FC calcinados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C e (g) 700°C.

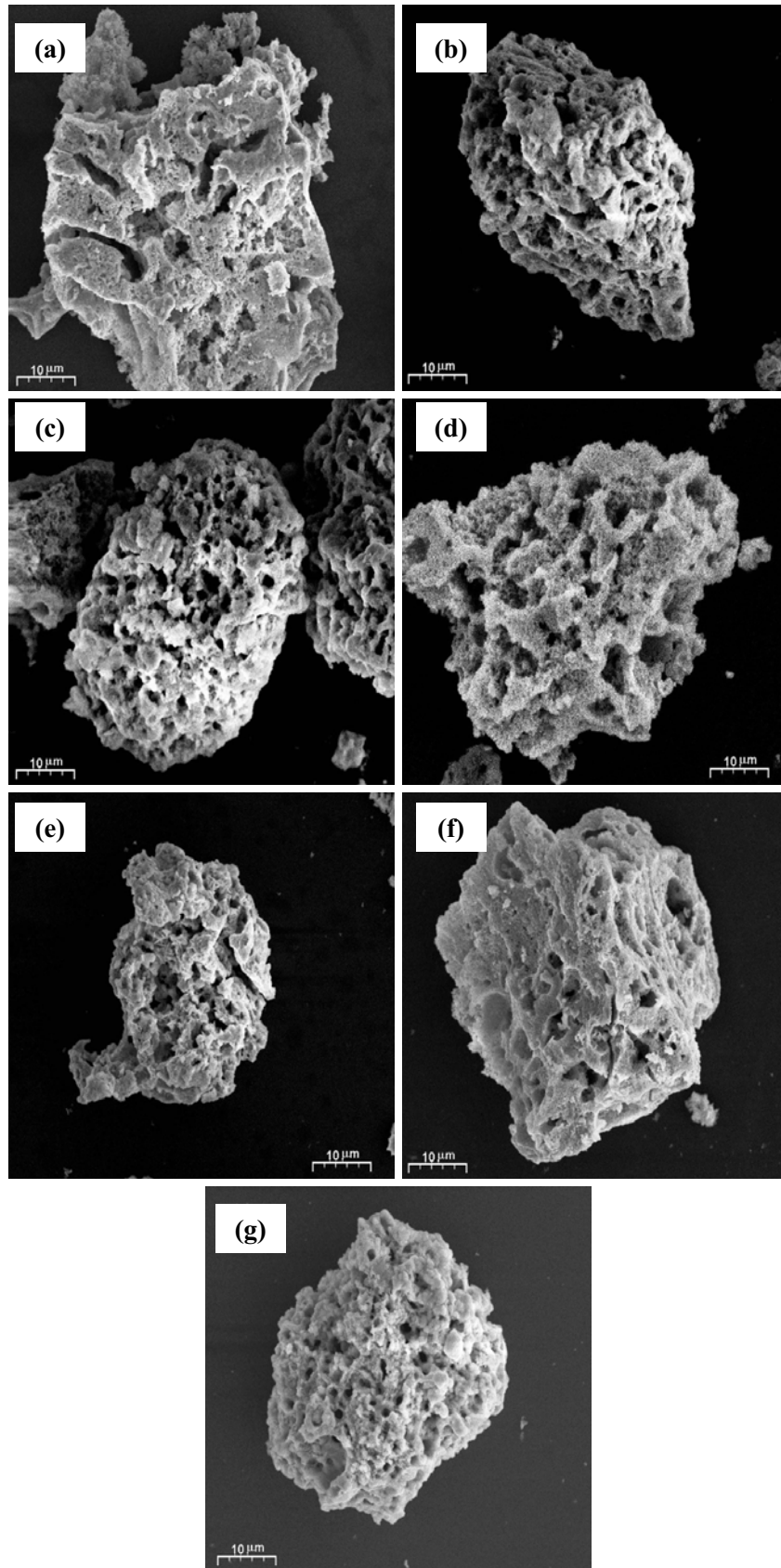


Figura 57. Imagens de MEV, com aumento de 2.000 vezes, dos pós do SBN:Eu tratados em MO calcinados a: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C, (e) 600°C, (f) 650°C e (g) 700°C.

Enfim, o microscopia eletrônica de varredura (MEV) constitui uma ferramenta importante para caracterizar a morfologia e o aspecto micrométrico apresentado pelas amostras de SBN:Eu, preparadas pelo método dos precursores poliméricos, bem como caracterizar a nível visual a formação da fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ na amostra principal.

6 CONCLUSÕES

- A obtenção dos pós de SBN e SBN:Eu, preparados pelo método dos precursores poliméricos, via processamento térmico em forno convencional e em forno de microondas foi conduzida com sucesso.
- O uso do forno de microondas mostrou-se eficiente em virtude de permitir uma forte diminuição no tempo de processamento, além de conduzir à materiais com boas propriedades.
- Verificou-se que o európio diminui a temperatura de cristalização, bem como também leva o material à fase $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ sem a formação da fase secundária, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.
- O estudo por difração de raios X mostrou a co-existência das fases $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ em determinadas temperaturas de calcinação do material tratado em forno convencional.
- A espectroscopia Raman, foi uma ferramenta importante para caracterizar o material a curta-distância, permitindo, assim, estudar variações estruturais de ordem local do material, de acordo com a temperatura de calcinação das amostras.
- Os resultados de UV-vis demonstraram que os dados estão consistentes com a interpretação na qual a extremidade de absorção óptica exponencial e o “gap” de banda óptico dependem do grau de desordem, estrutural e térmico, na rede do composto SBN.

- A microscopia eletrônica de varredura permitiu extrair resultados referentes à morfologia do material, bem como determinar e caracterizar determinadas regiões da amostra.
- Conclui-se que todos os materiais, em determinadas temperaturas apresentam fotoluminescência na região do visível e esta propriedade é muito sensível à ordem-desordem a curta e média distância dos sistemas, tornando-se uma ferramenta que nos fornece informações qualitativas no que se refere a ordem-desordem do material.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) para a melhor compreensão dos defeitos gerados pelas vacâncias no SBN.
- Dopar o SBN com diferentes concentrações de európio para verificar seu efeito na ordem-desordem do material.
- Estudar o efeito de microondas no SBN em diferentes potências, taxas de aquecimento e sob atmosfera de oxigênio.
- Realizar cálculos teóricos no SBN para modelar e estudar possíveis modificações no sistema.
- Preparar filmes finos do SBN.

8 REFERÊNCIAS

- 1 LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, p. 271, 2007.
- 2 GERLING, J. E. Microwave-oven power: a technical review. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 22, n. 4, p. 199-207, 1987.
- 3 CONSTANTINO, V. R. L.; BIZETO, M. A.; BRITO, H. F. Photoluminescence study of layered niobates intercalated with Eu³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 278, n. 1-2, p. 142-148, 1998.
- 4 LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO₂ nanoparticles for gas sensor applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 13, p. 965, 2000.
- 5 PIROVANO, C.; ISLAM, M. S.; VANNIER, R.-N.; NOWOGROCKI, G.; MAIRESSE, G. Modelling the crystal structures of Aurivillius phases. **Solid State Ionics**, v. 140, n. 1-2, p. 115-123, 2001.
- 6 MIURA, K.; TANAKA, M. Difference in the electronic structure of SrBi₂Ta₂O₉ and SrBi₂Nb₂O₉. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1: Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 37, n. 2, p. 606-607, 1998.
- 7 SNEDDEN, A.; HERVOCHES, C. H.; LIGHTFOOT, P. Ferroelectric phase transitions in SrBi₂Nb₂O₉ and Bi₅Ti₃FeO₁₅: A powder neutron diffraction study. **Physical Review B**, v. 67, n. 9, p. 2102, 2003.
- 8 ISMUNANDAR; KENNEDY, B. J.; GUNAWAN; MARSONGKOHADI. Structure of ABi₂Nb₂O₉ (A= Sr, Ba): refinement of powder neutron diffraction data. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, n. 1, p. 135-141, 1996.
- 9 INTERNATIONAL Centre for Diffraction Data. **Powder diffraction file**, release 1999: data sets 1-49 plus 70-86: pdf. Newton Square. 1999. 1 CD-ROM.
- 10 PECHINI, M. P. (United States). **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. Patent. US 3330697, 11 July 1967.

- 11 NOBRE, M. A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of ultra fine NaNbO_3 powder by use of polymeric precursors. **Materials Letters**, v. 28, n. 1-3, p. 215-220, 1996.
- 12 QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; BERNARDI, M. I. B.; VARELA, J. A. Synthesis and sintering of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 15, p. 3825-3830, 2001.
- 13 LEITE, E. R.; WEBER, I. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO_2 nanoparticles for gas sensor applications. **Advanced Materials**, v. 12, n. 13, p. 965-968, 2000.
- 14 LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; MASTELARO, V. Amorphous lead titanate: A new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 6, p. 235-240, 2000.
- 15 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescence Materials**. Berlin: Springer Verlag, 1994.
- 16 PARKHUTIK, V.; CANHAM, L. Untitled: preface. **Journal of Porous Materials**, v. 7, n. 1-3, p. 9, 2000.
- 17 NASSIOPOULOS, A. G.; GRIGOROPOULOS, S.; CANHAM, L.; HALIMAOU, A.; BERBEZIER, I.; GOGOLIDES, E.; PAPADIMITRIOU, D. Sub-micrometre luminescent porous silicon structures using lithographically patterned substrates. **Thin Solid Films**, v. 255, n. 1-2, p. 329-333, 1995.
- 18 CANHAM, L. Gaining light from silicon. **Nature**, v. 408, n. 6811, p. 411-412, 2000.
- 19 PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J. A. Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824, 2000.
- 20 CAMPOS, A. B. **Síntese do titanato de bário puro e dopado com manganês e nióbio e caracterização da fotoluminescência à temperatura ambiente**. 2003. 63 f. Dissertação - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Araraquara, 2003.
- 21 LEHMANN, V.; GOSELE, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856-858, 1991.
- 22 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.

23 ROSA, I. L. V. **Estudo da transferência de energia entre Ce³⁺ e Tb³⁺ em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos [Eu(phen)₂]³⁺, [Eu(bpy)₂]³⁺ suportados nas zeólitas NH₄Y.** 1995. 112 f. Tese - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Araraquara, 1995.

24 ROSA, I. L. V. **Európio como sonda estrutural das cavidades das zeólitas Y.** 1991. 85 f. Dissertação - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1991.

25 CHOPPIN, G. R.; PETERMAN, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 174, n. 26, p. 283-299, 1998.

26 CICILLINI, S. A. **Síntese de óxidos, oxossais e polímeros de terras raras através do método Pechini. Propriedades fotofísicas.** 2000. 73 f. Dissertação - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2000.

27 LOURENÇO, A. V. S. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de organofosfonatos de terras raras.** 2002. 65 f. Dissertação - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

28 SIORES, E.; DOREGO, D. Microwave applications in materials joining. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 48, n. 1-4, p. 619-625, 1995.

29 THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999.

30 MARAND, E.; BAKER, K. R.; GRAYBEAL, J. D. Comparison of reaction-mechanisms of epoxy-resins undergoing thermal and microwave cure from insitu measurements of microwave dielectric-properties and infrared-spectroscopy. **Macromolecules**, v. 25, n. 8, p. 2243-2252, 1992.

31 KITAGAWA, K.; KANUMA, Y.; OGURO, T.; HARADA, A. The reliability of magnetrons for microwave-ovens. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 21, n. 3, p. 149-158, 1986.

32 SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 376-386, 1989.

33 CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 287, n. 2, p. 153-158, 2000.

- 34 ZANETTI, S. M.; VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Low temperature crystallization of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films using microwave oven. **Thin Solid Films**, v. 466, n. 1-2, p. 62-68, 2004.
- 35 VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of the heat flux direction on electrical properties of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films crystallized using a microwave oven. **Applied Surface Science**, v. 225, n. 1-4, p. 156-161, 2004.
- 36 ZANETTI, S. M.; VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films crystallized using a low power microwave oven. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1597-1602, 2004.
- 37 VASCONCELOS, N.; VASCONCELOS, J. S.; BOUQUET, V.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; PONTES, F. M.; GUILLOUX-VIRY, M.; PERRIN, A.; BERNARDI, M. I.; VARELA, J. A. Epitaxial growth of LiNbO_3 thin films in a microwave oven. **Thin Solid Films**, v. 436, n. 2, p. 213-219, 2003.
- 38 PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F. Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO_3 thin films obtained by the chemical route. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 2, p. 81-89, 2000.
- 39 LEE, E. J. H.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ARAUJO, E. B.; EIRAS, J. A. Preparation and properties of ferroelectric BaTiO_3 thin films produced by the polymeric precursor method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 19, n. 16, p. 1457-1459, 2000.
- 40 PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; MAMBRINI, G. P.; ESCOTE, M. T.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Very large dielectric constant of highly oriented $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ thin films prepared by chemical deposition. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 2, p. 248-250, 2004.
- 41 ESCOTE, M. T.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Textured $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ thin films produced by polymeric precursor method using microwave oven. **Ferroelectrics**, v. 335, n. 14, p. 211-218, 2006.
- 42 HUR, N. H.; PARK, Y. K.; WON, D. H.; NO, K. S. Effect of substrates on the growth and properties of LiNbO_3 films by the sol-gel method. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 4, p. 980-985, 1994.
- 43 GIRIDHARAN, N. V.; JAYAVEL, R. Fabrication of ferroelectric $(\text{Pb},\text{Ba})\text{TiO}_3$ thin films by sol-gel technique and their characterization. **Materials Letters**, v. 52, n. 1-2, p. 57-61, 2002.

- 44 BAO, D. H.; MIZUTANI, N.; YAO, X.; ZHANG, L. Y. Structural, dielectric, and ferroelectric properties of compositionally graded (Pb,La)TiO₃ thin films with conductive LaNiO₃ bottom electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 7, p. 1041-1043, 2000.
- 45 DAS, R. R.; BHATTACHARYA, P.; KATIYAR, R. S.; BHALLA, A. S. Leakage current behavior of SrBi₂Ta₂O₉ ferroelectric thin films on different bottom electrodes. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 10, p. 6160-6164, 2002.
- 46 BAO, D. H.; WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N.; YAO, X. Improved electrical properties of (Pb, La)TiO₃ thin films using compositionally and structurally compatible LaNiO₃ thin films as bottom electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 21, p. 3286-3288, 2001.
- 47 WANG, G. S.; CHENG, J. G.; MENG, X. J.; YU, J.; LAI, Z. Q.; TANG, J.; GUO, S. L.; CHU, J. H.; LI, G.; LU, Q. H. Properties of highly (100) oriented Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO₃/LaNiO₃ heterostructures prepared by chemical solution routes. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 26, p. 4172-4174, 2001.
- 48 KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; SOUZA, I. A.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 189, n. 1-3, p. 316-319, 2007.
- 49 SYAM PRASAD, N.; VARMA, K. B. R. Nanocrystallization of SrBi₂Nb₂O₉ from glasses in the system Li₂B₄O₇---SrO---Bi₂O₃---Nb₂O₅. **Materials Science and Engineering B**, v. 90, n. 3, p. 246-253, 2002.
- 50 ASAI, T.; CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M.; OSADA, M. A novel aqueous solution route to the low-temperature synthesis of SrBi₂Nb₂O₉ by use of water-soluble Bi and Nb complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 309, n. 1-2, p. 113-117, 2000.
- 51 NEWNHAM, R. E.; WOLFE, R. W.; HORSEY, R. S.; DIAZ-COLON, F. A.; KAY, M. I. Crystal structure of (Sr, Ba)Bi₂Ta₂O₉. **Materials Research Bulletin**, v. 8, n. 10, p. 1183-1195, 1973.
- 52 RAE, A. D.; THOMPSON, J. G.; WITHERS, R. L. Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate, Bi₂SrTa₂O₉. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 48, n. 8, p. 418-428, 1992.
- 53 DOBAL, P. S.; KATIYAR, R. S. Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 6, p. 405-423, 2002.

- 54 OSADA, M.; KAKIHANA, M.; MITSUYA, M.; WATANABE, T.; FUNAKUBO, H. Raman spectroscopic fingerprint of ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉ thin films: a rapid distinction method for fluorite and pyrochlore phases. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters**, v. 40, n. 8 B, p. 891-893, 2001.
- 55 SAITO, K.; MITSUYA, M.; NUKAGA, N.; YAMAJI, I.; AKAI, T.; FUNAKUBO, H. Method of distinguishing SrBi₂Ta₂O₉ phase from fluorite phase using X-ray diffraction reciprocal space mapping. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 39, n. 9B, p. 5489-5495, 2000.
- 56 RODRIGUEZ, M. A.; BOYLE, T. J.; HERNANDEZ, B. A.; BUCHHEIT, C. D.; EATOUGH, M. O. Formation of SrBi₂Ta₂O₉. 2. Evidence of a bismuth-deficient pyrochlore phase. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 9, p. 2282-2287, 1996.
- 57 KOJIMA, S.; SAITOH, I. Soft phonon and bismuth content in ferroelectric SrBi₂Ta₂O₉. **Physica B: Condensed Matter**, v. 263-264, n. 5, p. 653-656, 1999.
- 58 GRAVES, P. R.; HUA, G.; MYHRA, S.; THOMPSON, J. G. The Raman modes of the Aurivillius phases: temperature and polarization dependence. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 112-122, 1995.
- 59 NELIS, D.; CALDERON-MORENO, J. M.; POPA, M.; VAN BAEL, M. K.; MULLENS, J.; VAN POUCKE, L. C. Formation and micro-Raman spectroscopic study of Aurivillius and fluorite-type SrBi₂Nb₂O₉ nanocrystallites obtained using an 'amorphous citrate' route. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 4-5, p. 409-415, 2006.
- 60 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 61 LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRAN, A.; ANDRES, J. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, p. 312, 2004.
- 62 ORHAN, E.; PONTES, F. M.; SANTOS, M. A.; LEITE, E. R.; BELTRAN, A.; ANDRES, J.; BOSCHI, T. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; TAFT, C. A.; LONGO, E. Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 26, p. 9221-9227, 2004.
- 63 HARWIG, H. A.; GERARDS, A. G. Electrical-properties of alpha, beta, gamma and delta phases of bismuth sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 26, n. 3, p. 265-274, 1978.

64 GOBRECHT, H.; SEECK, S.; BERGT, H. E.; MARTENS, A.; KOSSMANN, K. Bismuth oxide evaporation layers I. Preparation and electrical and optical properties. **Physica Status Solidi**, v. 33, n. 2, p. 599, 1969.

65 DOLOCAN, V. Transmission spectra of bismuth trioxide thin-films. **Applied Physics**, v. 16, n. 4, p. 405-407, 1978.

66 LEONTIE, L.; CARAMAN, M.; DELIBAS, M.; RUSU, G. I. Optical properties of bismuth trioxide thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 9, p. 1629-1637, 2001.

67 MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F.; MINAMI, S. Photoluminescence and reversible photo-induced spectral change of SrTiO₃. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 17, n. 6, p. 923-948, 2005.

68 KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M.; PEIGNEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals. **Physica Status Solidi A-Applied Research**, v. 154, n. 2, p. 779-788, 1996.

69 YANG, P. X.; CARROLL, D. L.; BALLATO, J.; SCHWARTZ, R. W. Growth and optical properties of SrBi₂Nb₂O₉ ferroelectric thin films using pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 11, p. 9226-9230, 2003.

70 BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L.; BRITO, H. F. Luminescence properties of the layered niobate KCa₂Nb₃O₁₀ doped with Eu³⁺ and La³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 311, n. 2, p. 159-168, 2000.

71 ROSA, I. L. V.; MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis and photoluminescence study of La_{1.8}Eu_{0.2}O₃ coating on nanometric alpha-Al₂O₃. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 10, p. 1791-1797, 2006.