

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{La},\text{Al}$

Guilherme Kubo Ribeiro

Prof.Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Guilherme Kubo Ribeiro

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO $\text{CaTiO}_3:\text{Pr,La,Al}$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2016

539 Ribeiro, Guilherme Kubo
R484s Síntese e caracterização de materiais luminescentes de
composição $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{La},\text{Al}$ / Guilherme Kubo Ribeiro.
- Rio Claro, 2016
44 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física moderna. 2. Nanotecnologia. 3. CaTiO_3 . 4.
Fotoluminescência. I. Título.

GUILHERME KUBO RIBEIRO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO $\text{CaTiO}_3:\text{Pr,La,Al}$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Comissão Examinadora

_____ (orientador)

Rio Claro, _____ de _____ de _____.

Assinatura do aluno

assinatura do orientador

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Wellington e Cristina, por todo o sacrifício que fizeram para que eu pudesse realizar meus sonhos. Agradeço ao apoio dos meus familiares, em especial minha avó Kazuco e avô Shiro, por terem sido meus mentores e minha fonte de exemplo e sabedoria, minha gratidão eterna a vocês dois. Agradeço ao presente de ser padrinho de Maria Clara, minha fonte de alegria e motivo para que eu seja melhor a cada dia e à minha madrinha Helena por todo apoio durante minha vida.

Ao maior responsável por esse trabalho, meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita, por compartilhar seu conhecimento, por toda a ajuda, pela amizade e principalmente por sua paciência.

A todos os amigos que fiz nessa jornada, em especial Humberto (Fio), Dione, Carlos (Herbie), Heitor (Ornelas), Lucas e Alexandre Corrêa pela amizade e companheirismo. A Anna Luiza por tantos anos de amizade e recentemente pelas discussões científicas.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Materiais Cerâmicos, principalmente Ana Laura Curcio que me auxiliou no início do trabalho no laboratório.

À Maria Inês Bernardi pelas medidas das técnicas de DRX e luminescência.

Ao Manuel Roncon pelas medidas de energia dispersiva.

Ao professor Fábio Simões de Vicente pelas medidas de emissão.

Ao professor Ervino Carlos Ziemath pelas medidas de espectroscopia Raman.

Aos técnicos do Departamento de Física: André, Geraldo e Leandro pelo auxílio na construção do trabalho.

Às agências de fomento FAPESP e Fundunesp pelo apoio financeiro.

Sumário

Resumo

Abstract

1.	INTRODUÇÃO	8
2.	ASPECTOS TEÓRICOS	10
2.1.	Nanotecnologia.....	10
2.2.	CaTiO ₃ :Pr,La,Al.....	11
2.3.	Terras Raras.....	12
2.4.	Luminescência.....	13
2.5.	Método Pechini.....	15
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1.	Materiais utilizados.....	17
3.2.	Síntese das amostras.....	17
3.3.	Caracterização	
3.3.1.	DRX.....	19
3.3.2.	XAS.....	20
3.3.3.	Espectroscopia Raman.....	22
3.3.4.	MEV.....	22
3.3.5.	Luminescência.....	22
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.	CONCLUSÃO	41
6.	REFERÊNCIAS	42

Resumo

O titanato de cálcio CaTiO_3 é um material de estrutura perovskita que tem sido aplicado como luminóforo. É bem estabelecido que a incorporação de íons terra rara no sítio ocupado pelo Ca^{2+} provocam mudanças significativas nas suas propriedades estruturais e produzem efeitos luminescentes na faixa do visível. No entanto não existem trabalhos reportando a inserção do La^{3+} no sítio do Ca^{2+} no que se refere às características estruturais e luminescentes desses materiais. Portanto o presente trabalho estuda as propriedades fotoluminescentes apresentadas pela matriz à base de titanato de cálcio dopada com praseodímio, lantânio e alumínio. O material foi sintetizado a partir do método Pechini, que se mostrou um efetivo método na preparação de acordo com a caracterização estrutural realizada. A técnica de difração de raio X permitiu identificar que todas as amostras apresentam-se na fase cristalina e exibem simetria ortorrômbica. Através da espectroscopia de absorção de raio X na borda K do Ti^{4+} constatamos a ocorrência de maior simetria do Ti^{4+} em relação aos átomos de O ao seu redor quando aumentamos a temperatura de calcinação e que a substituição de íons no sítio do Ca^{2+} não altera essa simetria. Em razão do aumento da concentração dos dopantes, tanto no sítio do Ca^{2+} quanto no sítio do Ti^{4+} , foram observadas alterações nos modos de vibração nos espectros Raman. Constatou-se o aumento da torção entre os octaedros de TiO_6 em relação ao aumento da concentração dos dopantes. Nos espectros de luminescência observou-se que o aumento da densidade de defeitos estruturais favorece ao aumento da intensidade de emissão de luz tanto em função da concentração de La^{3+} quanto em função da concentração de Al^{3+} .

Abstract

The calcium titanate CaTiO_3 is a perovskite structure material which has been used as phosphor. It is well established that the incorporation of rare earth ions in the place occupied by Ca cause significant changes in their structural properties and produce luminescent effects in the visible range. However there are no studies reporting the insertion of La^{3+} on the Ca site with respect to structural and luminescent characteristics of these materials. So this work studies the photoluminescent properties presented by the matrix based on calcium titanate doped with praseodymium, lanthanum and aluminum. The material was synthesized from the Pechini method, which proved an effective method of preparation according to the structural characterization performed. Performing the technique of X-ray diffraction was identified that all samples are organized and exhibit orthorhombic symmetry. Using spectroscopy X-ray absorption at the K edge Ti found the occurrence of major symmetry of Ti with respect to the neighbor atoms when we increase the calcination temperature and the substitution of ions in place of the Ca does not change this symmetry. With the concentration of dopants, increasing at the Ca and Ti sites, were observed changes of the vibration modes in the Raman spectra. It was found an increased torque between the octahedra TiO_6 in relation to the increase in concentration of dopants. In the luminescence spectra was observed that the increasing of the density defect structural enhanced the light intensity as functions of the La and Al concentrations.

1. Introdução

Desde o advento da nanotecnologia tem-se procurado estudar sistemas em dimensões cada vez menores que preservem ou modifiquem características e propriedades desses materiais devida a sua aptidão tecnológica e alta gama de utilidade em nosso cotidiano. Os estudos variam de acordo com sua aplicação, composição, estrutura, desempenho e a compreensão do fenômeno físico presente. Diversas propriedades de materiais são observadas em razão de estarem em escala nanométrica [1]. Por exemplo, materiais que normalmente são bons condutores de eletricidade, quando na escala nanométrica, podem se tornar isolantes, ou vice-versa. O óxido de titânio e o óxido de zinco que são largamente utilizados em painéis solares, pois tornam-se transparente quando em escala nanométrica. Essa é uma propriedade muito interessante e desejável na fabricação, por exemplo, de produtos cosméticos utilizados na proteção da luz solar. Os materiais cerâmicos nanoestruturados têm foco de estudo em razão de propriedades modificadas quando atingem essa escala.

Dentre os materiais estudados, os luminóforos possuem propriedades interessantes como a fotoluminescência em temperatura ambiente e possibilidade de aplicação em tubos de raios catódicos, lasers, lâmpadas, concentradores solares, radiologia médica incluindo cintiladores, diodos emissores de luz [2]. Dentre esses materiais, titanatos, tungstos, zirconatos têm despertado interesse em razão de apresentarem fotoluminescência em temperatura ambiente [3]. Atribui-se ao fenômeno de luminescência a influência da estequiometria, o íon dopante e sua concentração, a matriz hospedeira, a presença de compensadores de carga, a transferência de carga entre a matriz hospedeira e o íon terra-rara emissor e o uso de diferentes métodos de síntese [4].

Um exemplo desses materiais, a matriz à base de titanato de cálcio, é uma solução sólida de estrutura perovskita ABO_3 do tipo ortorrômbico que tem sido amplamente estudada, tanto pela sua estrutura quanto pelo seu potencial tecnológico. Tem sido mostrado na literatura que a substituição de íons Pr^{3+} nos sítios ocupados pelo Ca na matriz $CaTiO_3$, formando o sistema $CaTiO_3: Pr$, causa mudanças nas propriedades estruturais e luminóforas. O aumento do pico de luminescência centrado em 612 nm, próximo do vermelho, está diretamente relacionado

com as falhas provocadas na rede, favorecendo a propriedade ótica do material por compensação de carga e a inserção do Pr^{3+} influencia na intensidade da emissão devido à transferência de carga entre a matriz hospedeira e o íon terra-rara emissor. A luminescência de perovskitas cerâmicas dopadas com terras raras tornou-se atrativa nos últimos tempos pela possibilidade de aplicação tecnológica como um “*display*” [5].

Para a fabricação desses materiais nanoestruturados é necessário o conhecimento de diferentes formas de síntese para a otimização das propriedades e o controle da composição. Um objetivo adicional a ser perseguido é a determinação de quais são os métodos ou técnicas mais adequadas para se caracterizar partículas que apresentam essa dimensão.

Assim, o objetivo deste trabalho é o preparo e análise das propriedades estruturais e luminóforas na matriz $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ sob a substituição dos elementos La, Al nos sítios do cálcio e titânio, respectivamente. Como na literatura não são relatados os efeitos do La na estrutura, estudamos o comportamento resultante em sua inserção na estrutura.

Para a caracterização estrutural foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raio X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e após esse estudo foram investigados os efeitos das mudanças estruturais na luminescência. Para a síntese das amostras foi utilizado o Método dos Precursores Poliméricos por se tratar de um processo simples, rápido e que permite um alto grau de controle estequiométrico. Sob tratamento térmico formamos materiais homogêneos, verificamos a influência dos dopantes e do nível de ordem-desordem estrutural na fotoluminescência das amostras.

2. Aspectos teóricos

2.1 Nanotecnologia

A palavra nanotecnologia foi cunhada primeiramente por Richard Philips Feynman em 1959 durante uma palestra intitulada "*There's plenty of room at the bottom*" realizada na Caltech [6]. O termo nanotecnologia faz referência a qualquer material, dispositivo ou processo no qual suas propriedades e características derivem da nanoescala. Atribui-se a nanotecnologia a capacidade de manipulação de matéria com tamanho de 0,1 a 100 nanômetros (nm). A partir da manipulação de átomos e moléculas produzimos novos materiais e dispositivos que cada vez mais estão presentes em nosso cotidiano.

O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais, que proporciona um imenso interesse e crescente importância para aplicações tecnológicas. Partículas nanométricas de materiais semicondutores exibem novas propriedades físicas e químicas quando comparadas aos materiais cristalinos microestruturados. Devido a suas dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados policristalinos são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, há o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra e diminuição do tamanho da partícula. Esse aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra faz com que exista a predominância das propriedades dos átomos localizados na superfície da partícula sobre as propriedades daqueles que estão localizados na região interna. Tal fenômeno tem influência sobre as propriedades da partícula em sua forma isolada e em relação à suas interações com outras, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos microestruturados. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os grãos [7].

2.2 CaTiO₃

A matriz hospedeira, que apresenta estrutura ortorrômbica, é uma estrutura perovskita ABO₃, onde o A representa o cátion Ca, B representa o cátion Ti e O é o átomo de oxigênio. Neste tipo de estrutura, na fase cúbica, os átomos do sítio A ocupam os vértices do cubo, os cátions B ocupam seu centro e o oxigênio posiciona-se centralizado nas faces do cubo [8] [6] [7]. É um semicondutor de banda larga, com energia de banda proibida (barreira de energia entre a banda de valência e a banda de condução) em torno de 3,4 eV. [4].

Comparado aos materiais convencionais à base de sulfetos, o CaTiO₃ apresenta uma maior estabilidade física e química devido ao fato de ser um óxido [11]. Através da dopagem da matriz hospedeira com o íon terra-rara Pr³⁺ é formado o CaTiO₃:Pr em que são relatadas fotoemissões no vermelho desse material próxima do vermelho ideal (~ 612 nm) devido as transições do tipo ¹D₂ → ³H₄ de elétrons ativados em razão de vacâncias de oxigênio [12]. A substituição de cátions Na⁺ ou Ag⁺ por Ca⁺ e a substituição de íons trivalentes ou divalentes, por exemplo, Al³⁺, Mg²⁺ ou Zn²⁺, pelos cátions de Ti⁴⁺, também são utilizados como uma forma de aumentar a emissão no vermelho [13]. Essa característica luminescente do material torna-o alvo de uma alta gama de aplicações [14]. A figura 1 representa uma estrutura perovskita ABO₃ em que o cátion A é o cálcio e o cátion B o titânio:

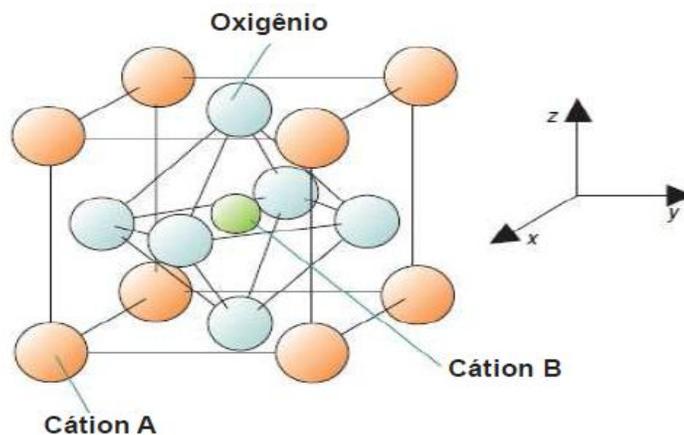


Figura 1: Representação da estrutura perovskita ABO₃ [15].

2.3 Terras raras

São os elementos pertencentes ao grupo dos metais lantanídeos além de escândio e ítrio. Esses elementos têm como característica o preenchimento do subnível 4f, mais interno, que pode conter até 14 elétrons. A semelhança desses elementos em relação ao comportamento químico são que as diferenças eletrônicas estruturais envolvem os elétrons internos 4f, enquanto que em ligações químicas são envolvidos os elétrons mais externos da camada s e p. Existe um fenômeno conhecido como contração lantanídica, própria dos lantanídeos, que consiste na diminuição dos raios atômicos e iônicos com o aumento do número atômico. O elemento utilizado neste trabalho, Pr^{3+} , é bem conhecido pela sua eficiente emissão entre as regiões do azul e do vermelho visível, de acordo com a matriz hospedeira, sua concentração e condições de excitação [14].

2.4 Luminescência

O fenômeno que envolve a emissão de energia na forma de radiação eletromagnética (luz) quando um elétron passa de um estado excitado (instável) para o estado fundamental (estável) é conhecida como luminescência. Esse fenômeno é observado em todas as fases da matéria e em compostos orgânicos e inorgânicos. Ocorre usualmente na região da luz visível, mas pode ocorrer também no infravermelho e ultravioleta.

Excitação e emissão

A figura 2 ilustra o processo de excitação e emissão de um material hipotético. Temos que o estado fundamental é representado por E_0 e os estados excitados são representados por E_1 a E_5 . Quando o material encontra-se estável apenas o estado fundamental é ocupado. Após a excitação, em que a energia pode ser proveniente de um feixe de elétrons, uma reação química ou por uma voltagem elétrica, os elétrons são ativados, por exemplo, para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 a E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Quando o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fónon, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor

crítico. Quando o material é excitado para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental E_0 [3]. Na figura 2 é mostrado o processo de excitação e emissão de um material hipotético:

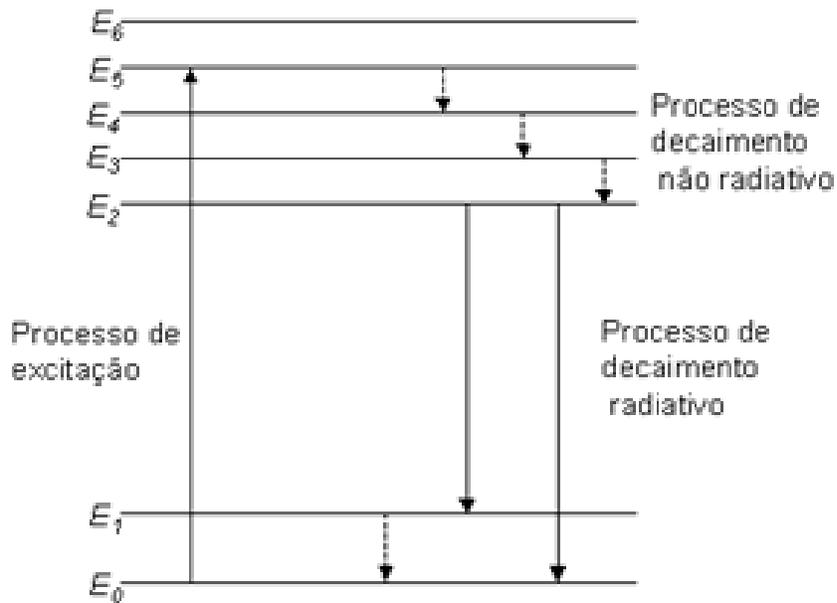


Figura 2: Representação do processo de excitação e emissão de um material hipotético [3].

2.5 Método dos Precursores Poliméricos ou Método Pechini

O método dos precursores poliméricos proposto por Pechini foi utilizado para a fabricação dos materiais na forma de pó. O método consiste em formar uma cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação. No processo chamado quelação, os grupos nitratos, carbonatos ou acetatos dos sais são trocados por grupos citratos em uma solução aquosa através de um ácido carboxílico, em geral ácido cítrico (agente quelante), formando um citrato metálico. A esta solução é adicionada um álcool, como o etilenoglicol (agente polimerizante). Como resultado de sucessivas reações entre o grupo hidroxila alcoólico e o grupo ácido carboxílico, ocorre a formação de uma cadeia orgânica, onde os íons estão distribuídos aleatoriamente, por meio da reação de esterificação.

Após a formação do material, essa resina polimérica sofre um tratamento térmico entre 300 °C e 400 °C para a pirólise, eliminando material orgânico e água. Assim, durante o processo de calcinação, os íons presentes no material são oxidados para a formação da fase desejada. O processo dos precursores poliméricos mostra-se vantajoso em relação a outros métodos, pois permite alto controle estequiométrico, é um processo simples, possui baixo custo e não necessita de nenhum tipo de atmosfera especial ou vácuo para sua realização [16]. A figura 3 ilustra o processo do método Pechini para o composto PbLaTiO_3 , o citrato metálico resultante da complexação do ácido cítrico com metais (a) e poliéster após reação de esterificação do citrato com etilenoglicol (b). As esferas azuis representam os átomos de Ti, as brancas os átomos de H, as vermelhas os átomos de O, as cinzas os átomos de C e as verdes os átomos de La ou Pb.

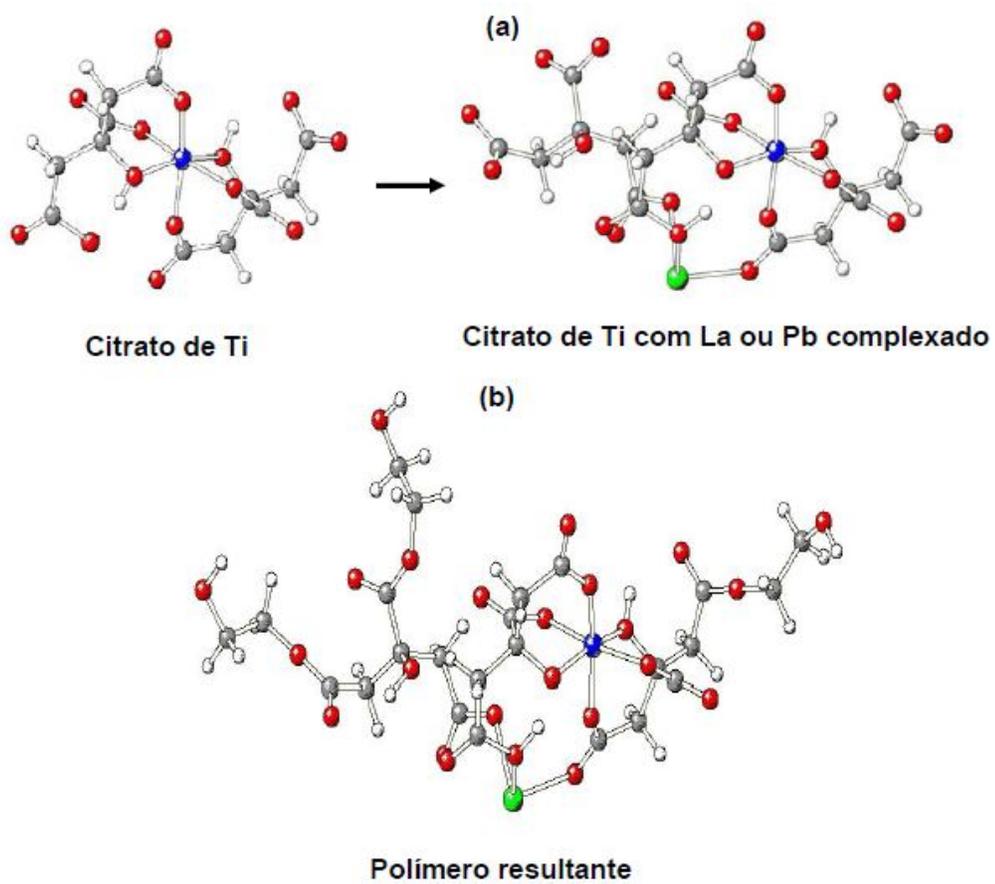


Figura 3: Esquema representativo do método Pechini para a estrutura perovskita PbLaTiO_3 [17].

3. Materiais e metodologia para a síntese das amostras

3.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados para a preparação e dopagem das amostras estão apresentados na tabela 1:

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação das amostras.

Reagente	Fórmula	Pureza	Procedência
Etilenoglicol puro	HOCH ₂ CH ₂ OH	Max impureza 0,5%	Synth
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5%	Synth
Ácido nítrico	HNO ₃	65%	Vetec Aldrich
Óxido de praseodímio	Pr(NO ₃) ₃	99,9%	Alfa Aesar
Nitrato de lantânio	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99%	Vetec
Carbonato de cálcio	CaN ₂ O ₆ · 4 H ₂ O		Aldrich
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	98%	Aldrich
Nitrato de alumínio	Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	98%	Vetec

3.2 Sínteses das amostras

As amostras de CaTiO₃:Pr,La,Al foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos (MPP). Esse método tem-se mostrado um processo adequado para a síntese dos materiais, pois são reportados maiores efeitos luminescentes do CaTiO₃:Pr em escala nanométrica e com os elementos constituintes desorganizados na amostra [18]. No processo de síntese, o citrato de titânio foi obtido pela dissolução do isopropóxido de titânio (IV) em solução aquosa de ácido cítrico, sob agitação e temperatura próxima a 70 °C. Após a homogeneização da solução de citrato de Ti, CaCO₃ foi adicionado lentamente, e posteriormente foi adicionado La(NO₃)₃ · 6 H₂O. Em seguida foi adicionado o precursor do íon terra-rara de interesse, Pr(NO₃)₃, previamente em ácido nítrico. A fim de promover a polimerização do citrato, através da reação de poliesterificação, foi adicionado etilenoglicol e a solução foi mantida em agitação. A razão em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi fixada como 60/40 (razão em massa). Nitrato de cálcio tetrahidratado Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O, isopropóxido de titânio [Ti(OC₃H₇)₄], óxido de praseodímio Pr₂O₃, nitrato de lantânio hexahidratado,

etilenoglicol $C_2H_6O_2$ e ácido cítrico $C_6H_8O_7$ foram utilizados como materiais.

A resina polimérica obtida foi calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para obtenção do “*puff*”. O material livre de matéria orgânica foi desaglomerado e submetido a tratamento térmico a 500, 600 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Assim foram preparadas amostras dos sistemas $Ca_{0,99-1,50x}La_xPr_{0,01}TiO_3$ ($CaTiO_3:Pr,La$) e $Ca_{0,99}Pr_{0,01}Ti_{1-y}Al_yO_3$ ($CaTiO_3:Pr,Al$). Para as amostras $CaTiO_3:Pr,La$, foram preparadas amostras sem a adição de Pr e com $x=0,00$ CT, $x=0,05$ (CLT5) e $x=0,10$ (CLT10). Foram também preparadas amostras com Pr (1%) $x=0,05$ (CLTP5) e $x=0,10$ (CLTP10). Preparamos amostras variando Pr, $Ca_{1-x}Pr_xTiO_3$ ($CaTiO_3:Pr$) com $x=0,002$ (CTP0,2), $x=0,005$ (CTP0,5) e $x=0,01$ (CTP1). Para a substituição no sítio do Ti preparamos amostras $CaTi_{1-y}Al_yO_3$ com $y=0,01$ (CTA1), $y=0,002$ (CTA0,2), $y=0,05$ (CTA5) e $y=0,1$ (CTA10) todas à temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$. Por fim fixamos a quantidade de Pr em 0,2% e produzimos amostras com $Ca_{0,998}Pr_{0,002}Ti_{1-y}Al_yO_3$ com $y=0,01$ (CTA:Pr 1%), $y=0,05$ (CTA:Pr 5%) e $y=0,10$ (CTA:Pr 10%) à temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 2: Lista dos códigos das composições das amostras sintetizadas.

CT	$CaTiO_3$
CLT5;CLT10	$Ca_{1-x}La_xTiO_3$ $x=0,05$ e $x=0,1$
CLTP5;CLTP10	$Ca_{0,99-1,5x}La_xPr_{0,01}TiO_3$ $x=0,05$ e $x=0,1$
CTP0,2; CTP0,5; CTP1	$Ca_{1-x}Pr_xTiO_3$ $x=0,002$; $x=0,005$; $x=0,01$
CTA0,2; CTA1; CTA5; CTA10	$CaTi_{1-y}Al_yO_3$ $y=0,002$; $y=0,01$; $y=0,05$ e $y=0,1$
CTA:Pr	$CaPr_{0,002}Ti_{1-y}Al_yO_3$ $y=0,01$; $y=0,05$ e $y=0,1$

3.3 Caracterização

3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização estrutural mais importante e presente na ciência dos materiais. Através da aceleração de feixes de elétrons contra um alvo metálico é produzida uma forma de radiação eletromagnética com pequeno comprimento de onda, da ordem do espaçamento atômico dos sólidos. Sua interação com a matéria produz padrões de difração que possibilita identificação e caracterização em materiais. Podemos assim obter dados do arranjo dos átomos através do fenômeno de interferência construtiva e destrutiva regida pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{equação 1})$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância planar de uma célula e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Na figura 4 é mostrado o esquema de difração de Bragg considerando os planos formados por átomos ordenados.

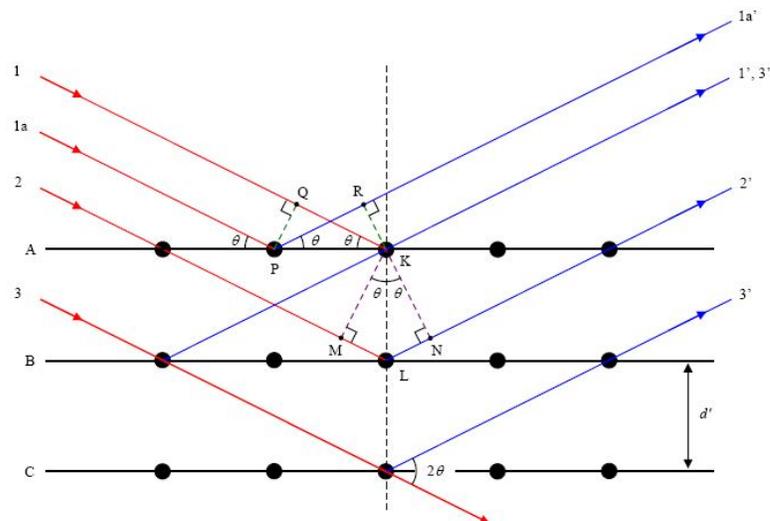


Figura 4: Representação geométrica da difração em sólidos.

Na figura 4 os feixes em vermelho representam o raio X incidindo na amostra onde A, B e C são os planos cristalinos formados pela ordenação dos átomos. Os raios em azul representam a emissão de onda eletromagnética após a interação com a matéria. Como resultados dessa interação são produzidas interferências que poderão ser construtivas ou destrutivas.

Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para caracterizar as amostras obtidas em temperaturas de calcinação com composições diferentes, todas em forma de pó, possibilitando o estudo da estrutura cristalina a longa distância podendo assim ser determinados os parâmetros de rede e tamanhos dos cristalitos.

A técnica de difração de raios x foi empregada utilizando um difratômetro de pó Rigaku Ultima 4 (radiação Cu-K α , $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) e um detector por cintilação. Os dados foram obtidos com passo de $0,02^\circ$.

3.3.2 XAS

A espectroscopia de absorção de raios x (XAS) é conhecida desde 1920, mas apenas em 1970 foi formulada a teoria pelos cientistas Sayers, Stern e Lytle [19][20][21], que permanece aceita até hoje. Representa a relação entre o coeficiente de absorção $\mu(E)$ de raio X em função da energia da radiação incidente. Quando um material é atravessado por um feixe de fótons de raios X, a intensidade do raio incidente I_0 , decresce dependendo das características de absorção do material irradiado. Esse decréscimo dI para um dado material é dado por:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (\text{equação 2})$$

onde dx é a trajetória da radiação que atravessa o material. Integrando a equação acima sobre a espessura total x , obtém-se a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (\text{equação 3})$$

onde I é a intensidade transmitida pela amostra.

O espectro de absorção de raios x fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios x. O espectro XAS pode ser dividido em três regiões principais:

1. Região de pré-borda (pre-edge): Refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;

2. Borda de absorção (edge): Região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.
3. Transições para o estado do contínuo: Corresponde a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregada para o fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:
 - 3.1. Região do XANES (*X-ray absorption near edge structure*): Compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem de distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.
 - 3.2. Região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*): A absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [22].

A figura 5 mostra o espectro de absorção de raio X indicando a transição eletrônica associada a cada região :

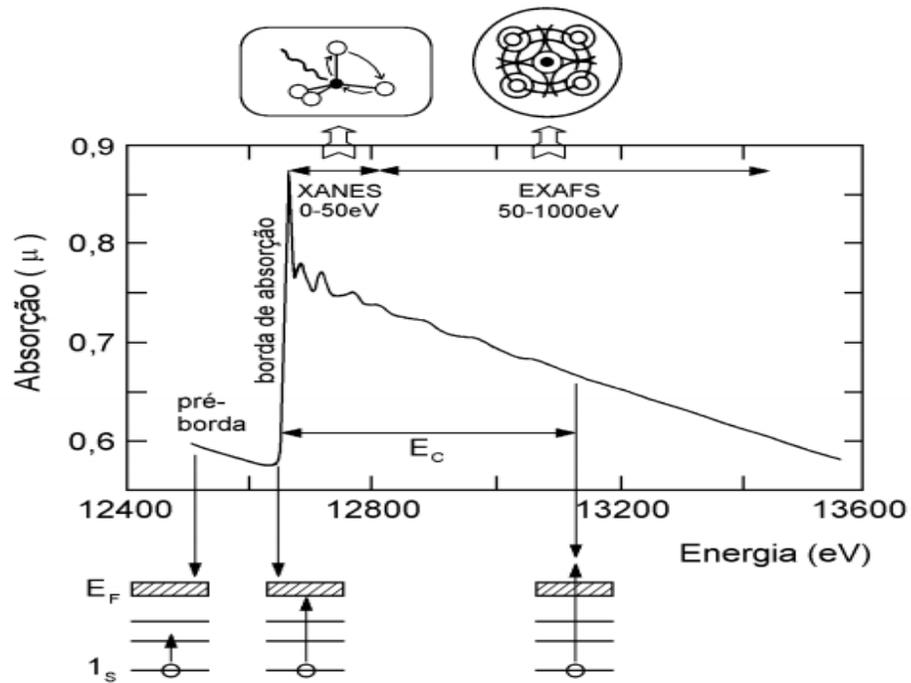


Figura 5: Representação esquemática do espectro de absorção de raio X e das transições eletrônicas correspondentes às características do espectro [22].

Obtivemos os espectros de absorção de raios-X das amostras $\text{CaTiO}_3:\text{La,Pr}$ na borda K do átomo de Ti (linha D04B-XAS2) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Espectros Xanes (do inglês *X-ray absorption near edge structure*) foram medidos entre 4910 e 5200 eV.

3.3.3 Espectroscopia Raman

Baseada no efeito Raman, em que ocorre um espalhamento inelástico da luz pela matéria onde é verificado que parte da luz espalhada tem uma frequência diferente da radiação que foi incidida inicialmente. O espectro Raman é formado quando um feixe de luz monocromático atinge a amostra fazendo com que moléculas sofram uma alteração em sua polarizabilidade molecular enquanto vibram. Portanto a espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização (não destrutiva) que nos fornece informação estrutural do material estudado considerando a vibração da matéria de acordo com a energia cedida.

Para a espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro Monovista CRS da S&I. As amostras foram irradiadas com um raio laser focalizado com um microscópio Olympus.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Permite a determinação de uma imagem superficial da amostra através de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que explora a superfície da amostra e transmite o sinal coletado para uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com a do feixe incidente. Possui alto poder de resolução e capacidade de formar imagens tridimensionais das amostras, permitindo a distinção do relevo da superfície devido à diferença de contraste observada na tela.

3.3.5 Luminescência

Sólidos semicondutores são caracterizados pela separação entre as bandas de condução e valência por um gap de energia. A luminescência nesses materiais ocorre pela excitação de elétrons para a banda de condução vazia, deixando buracos na banda de valência que encontra-se inicialmente preenchida. A emissão luminescente ocorre através da recombinação do par elétron-buraco. A recombinação acontece devido à proximidade ou à presença de defeitos na estrutura cristalina. Estes defeitos ou a presença de impurezas influenciam diretamente na emissão em sólidos inorgânicos. Essas imperfeições, atômicas ou moleculares, modificam os estados eletrônicos do sólido envolvidos na luminescência.

As impurezas que ocasionam defeitos na estrutura cristalina de semicondutores podem ser divididas em três categorias: doadoras, aceitadoras e isoeletrônicas. Doadoras são substâncias que podem doar um de seus elétrons para a banda de condução de um semicondutor. A

energia necessária para esta transição eletrônica é denominada E_D . Se as impurezas presentes são capazes de retirar um elétron da banda de valência de um semiconductor e deixar um buraco na mesma, são denominadas aceptoras. A energia necessária para a remoção deste elétron é denominada E_A . Impurezas isoeletrônicas são substâncias que não contribuem para a condutividade elétrica de um semiconductor, mas estas substâncias podem influenciar nas propriedades luminescentes do material atuando como centros de recombinação de elétrons excitados e buracos. Na figura 6 é mostrado a energia necessária para a transição do nível doador para a banda de condução E_D e a energia para a remoção de um elétron E_A em sólidos semicondutores devido à presença de impurezas.

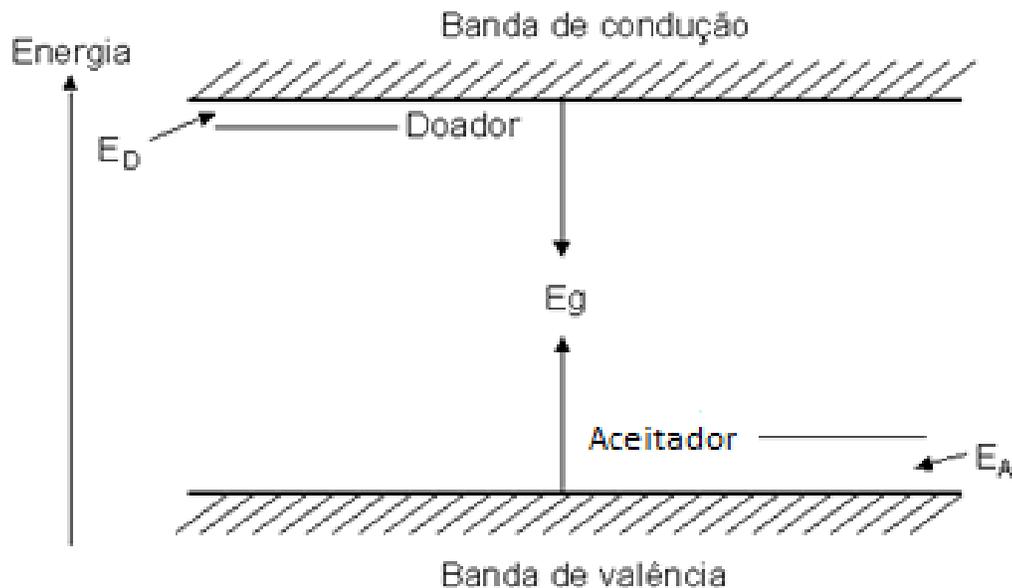


Figura 6: Esquematização da formação de bandas em sólidos devido a inserção de impurezas [3].

Os espectros de luminescência foram medidos usando um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec monochromator e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 com um laser de Kr (Coherent Innova) com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm.

4 Resultados e discussão

A seguir são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção de raio X, espectroscopia Raman, MEV e fotoluminescência. Em seguida será feita uma discussão com base na análise dos dados apresentados.

Caracterização estrutural por difração de raio X em função da composição e da temperatura

As Figuras 7, 8, 9, 10 e 11 mostram os difratogramas das amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C para as composições CT, CLT5, CLT10, CLTP5 e CLTP10, respectivamente. Os difratogramas mostram que o nível de desorganização estrutural diminui de acordo com o aumento da temperatura, portanto o material encontra-se amorfo em 500 °C e cristalino a 600 °C e 700 °C. Observa-se que nas temperaturas de calcinação de 500 °C os picos dos planos cristalográficos não estão definidos, enquanto que ao aumentar a temperatura é possível a localização dos picos.

Na figura 12 são mostrados os difratogramas das amostras variando a concentração de Pr. A figura 13 exhibe os difratogramas para as amostras CaTiO₃: Pr, La. É observado que não há formação de segunda fase garantindo que houve a substituição de Al, La e Pr no sítio do cálcio e segundo a literatura corresponde a uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm [5]. A formação de segunda fase seria observada se algum pico de um plano cristalográfico não correspondente com a amostra (segundo a literatura) fosse observado na figura de DRX, indicando a formação de outro composto. A técnica foi empregada em temperatura ambiente:

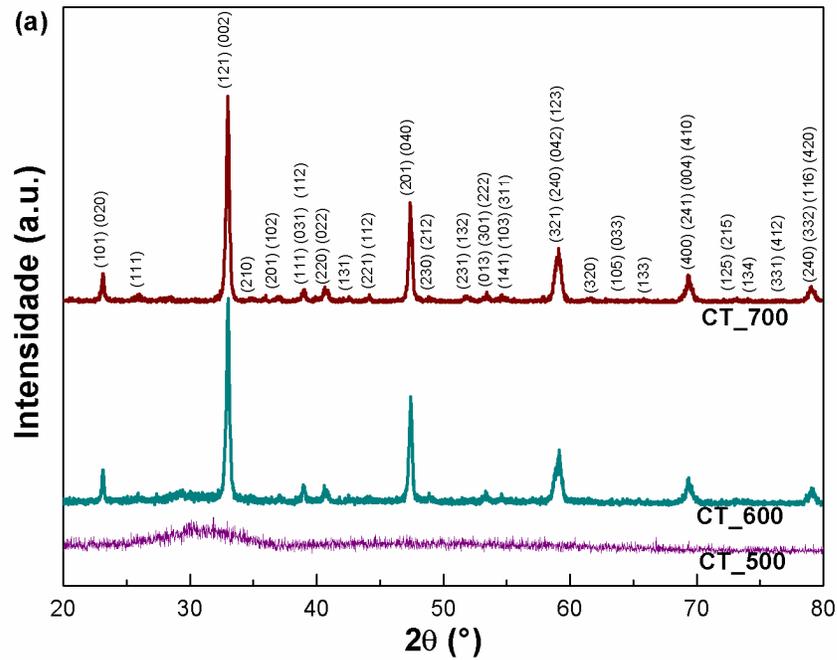


Figura 7: Difração de raio X para o titanato de cálcio puro nas temperaturas 500 °C, 600 °C e 700 °C.

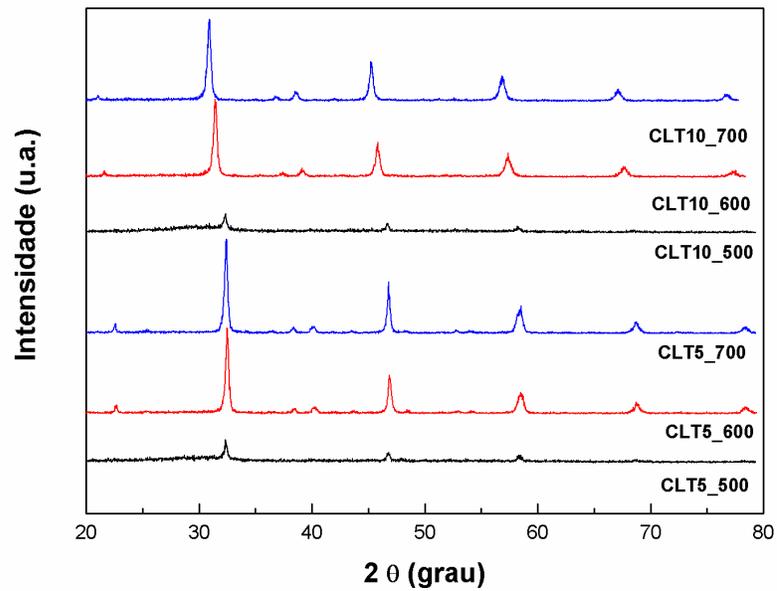


Figura 8: Difração de raio X para o titanato de cálcio dopado com La com 5% e 10% nas temperaturas 500 °C, 600 °C e 700 °C. A curva em cor preta indica o material amorfo enquanto que a cor azul e vermelha indica o material cristalino.

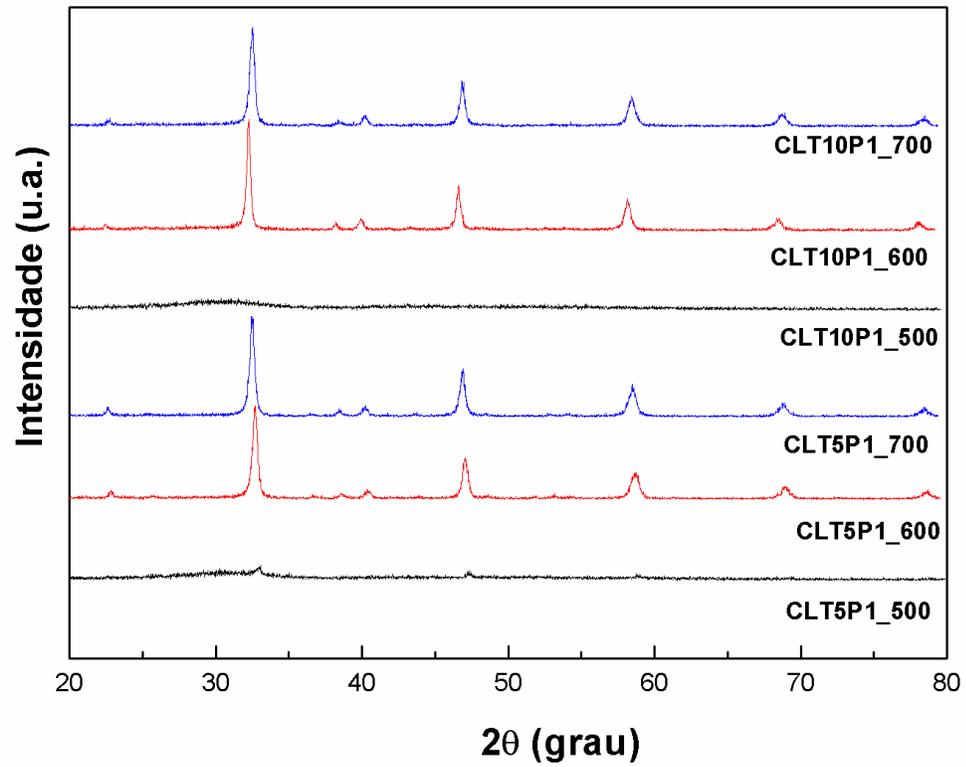


Figura 9: Difração de raio X para o titanato de cálcio dopado com 1% de Pr (fixo para as duas amostras) e variando a concentração de La em 5% e 10%.

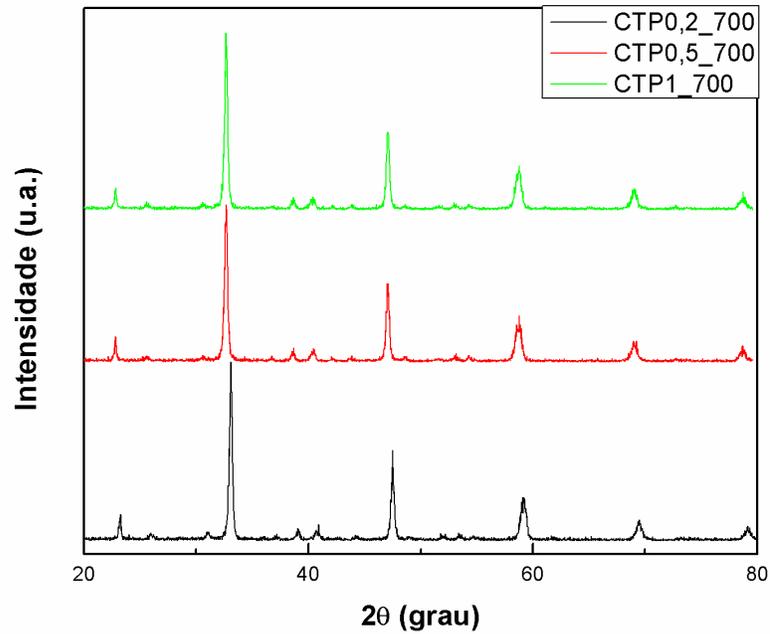


Figura 10: Difração de raio X para a amostra contendo titanato de cálcio dopada com praseodímio variando a quantidade de praseodímio em 0,2%, 0,5% e 1% à temperatura de 700° C.

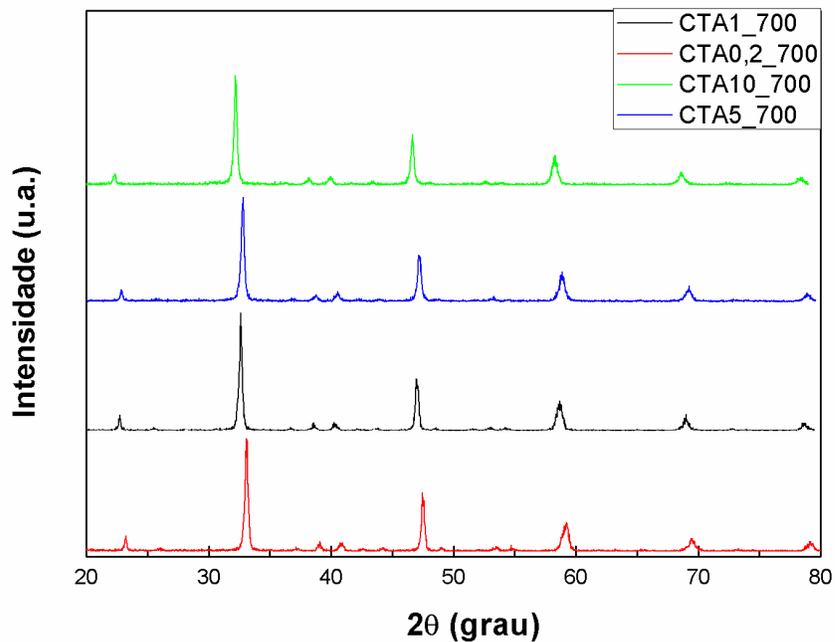


Figura 11: Difração de raio X para a amostra contendo titanato de cálcio dopada com alumínio variando a quantidade de alumínio em 1%, 0,2% 10% e 5% à temperatura de 700° C

Através da difração de raio X e utilizando a relação de Bragg (Equação 1) foram calculados os parâmetros de rede das amostras:

Tabela 3: Cálculo dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å³)
CT	5,3966	5,4053	7.6355	222,72
CLT5	5,4079	5,4134	7.6491	223,93
CLT10	5,4107	5,4196	7.6579	224,56
CLTP5	5,4108	5,4139	7.6518	224,15
CLTP10	5,4129	5,4193	7.6539	224,52
CTA10	5.4709	7.7942	5.5536	236.80
CTA5	5,4268	7.6968	5,4588	228,00
CTA1	5.4430	7.7286	5.4845	230.71
CTA0,2	5.4059	7.6480	5.4077	223.57

Caracterização por espectroscopia de absorção de raio X em função da composição e temperatura

Espectro XANES na borda K do átomo de titânio medidos entre 4910 e 5200 eV primeiramente para diferentes temperaturas de calcinação e mesma composição e na sequência foram medidas amostras calcinadas na temperatura de 700 °C para diferentes composições. Na Figura 12 são mostrados os espectros XANES para o CLT10P1 nas temperaturas 400, 500, 600 e 700° C. A região de pré-borda de borda K para alguns óxidos de metais de transição é caracterizada por algumas transições de vários eV antes da borda de absorção. Quanto maior for a intensidade destes picos indica que o ambiente local do átomo de Ti é não centrossimétrico o qual distorce a configuração octaédrica [16]. A intensidade também tem sido atribuída a clusters de coordenação de cinco átomos O (TiO_5) aglomerados [16].

A análise do resultado apresentado na figura 12 mostra a região de pré borda do átomo de titânio e pode-se concluir que no estado amorfo o material encontra-se desorganizado formando o sistema TiO_5 enquanto que ao elevar a temperatura é observado uma maior simetria em torno do átomo de titânio formando o sistema TiO_6 . Os espectros de XANES em função da concentração de La e Pr para amostras calcinadas a 700 °C são apresentadas na Figura 13. Nesta figura verifica-se que a inserção de dopantes (Pr e La) no sítio do Ca assemelha-se com o espectro na temperatura a 700 °C (linha verde) da amostra CT da figura 12, mostrando que a dopagem de La no sítio do Ca não altera a simetria ao redor do átomo de titânio.

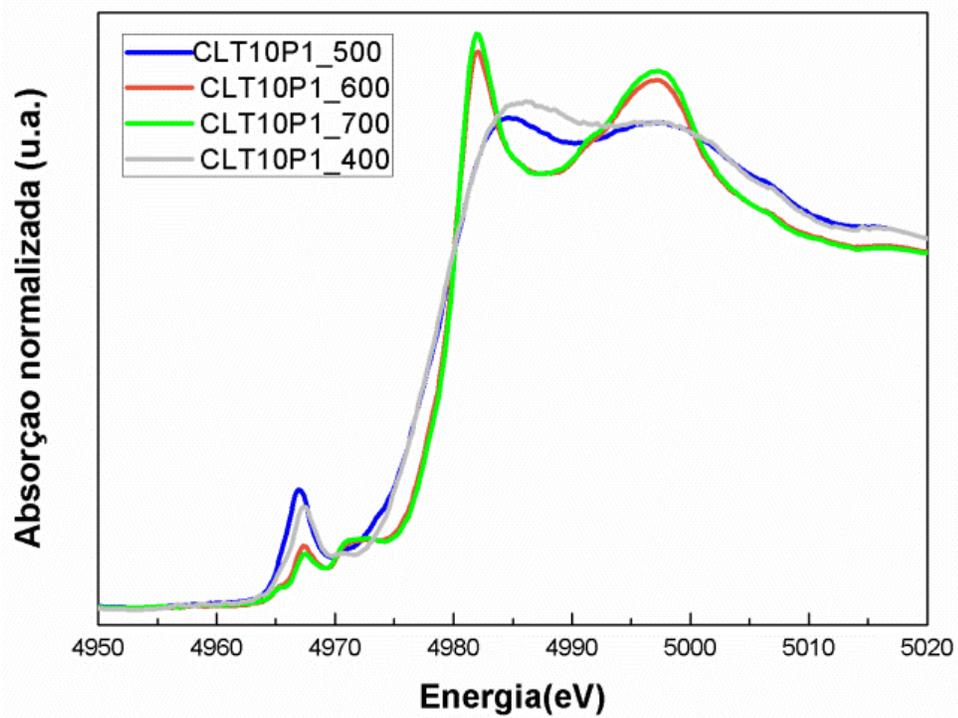


Figura 12: Espectros XANES na borda K do Ti para amostras $\text{CaTiO}_3:\text{La},\text{Pr}$ calcinadas em diferentes temperaturas.

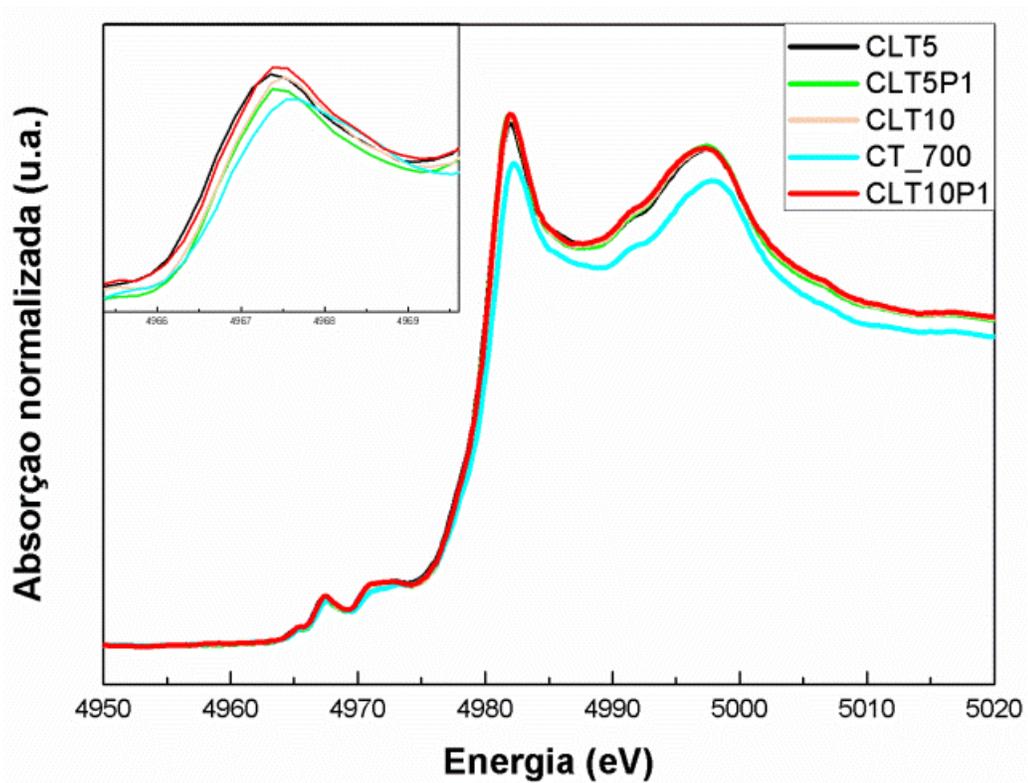


Figura 13: Espectros XANES na borda K do Ti para amostras $\text{CaTiO}_3:\text{La},\text{Pr}$ em função da concentração para temperatura de calcinação de 700 °C.

Caracterização por espectroscopia Raman em função da composição

A espectroscopia Raman é uma técnica bem conhecida e aplicada para estimar o grau de desordem estrutural nos materiais. Na Figura 14 empregou-se a técnica em amostras de CT puro calcinado à temperatura de 500, 600 e 700 °C e nas Figuras 15 e 16 são mostrados os espectros dessa técnica para amostras calcinadas na temperatura de 700 °C e para amostras com diferentes composições com a inserção de La e Al, respectivamente. Segundo a literatura são reportados 24 modos ativos para a estrutura ortorrômbica com quatro moléculas em sua matriz e grupo espacial Pbnm. Entretanto, muitos desses modos não podem ser detectados por causa de sua baixa polarizabilidade.

Em 160 cm^{-1} é relatada a vibração da rede do CaTiO_3 (vibração do Ca ligado ao grupo TiO_3). Os modos de vibração em $184, 227, 248, 290$ e 340 cm^{-1} são relacionadas à flexão entre as ligações de O-Ti-O, causando uma torção entre TiO_6 - α - TiO_6 adjacentes (α é o ângulo de rotação entre dois TiO_6 adjacentes). Os modos de Raman em 473 e 499 cm^{-1} estão relacionados ao modo de torção do TiO_6 e em 636 cm^{-1} o modo Raman é atribuído a vibração simétrica de alongamento do TiO_6 [23][24][25].

Além disso, o modo em 539 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo de torção Ti-O, e também pode ser interpretado como um sinal da estrutura desordenada por um aumento nas inclinações entre octaedros de titânio [24]. Observa-se também a presença dos modos em 393 e 811 cm^{-1} , assim como em outros compostos perovskitas, e estes dois modos são características do sítio B em perovskitas complexas [25][26]. Os modos de Raman em 539 e 811 cm^{-1} estão relacionados com movimentos de oxigênio que podem ser representados como “respiração” assimétrica e simétrica dos octaedros TiO_6 , respectivamente.

Com o aumento da concentração de La e Al, observa-se um aumento da intensidade dos modos Raman em 539 e 811 cm^{-1} . Essas diferenças de posição e intensidade é um indicativo de ruptura de simetria ao longo de clusters TiO_6 e CaO_{12} , que é causada principalmente devido a clusters CaO_{12} distorcidos e/ou vacâncias de Ca^{2+} [5] [23].

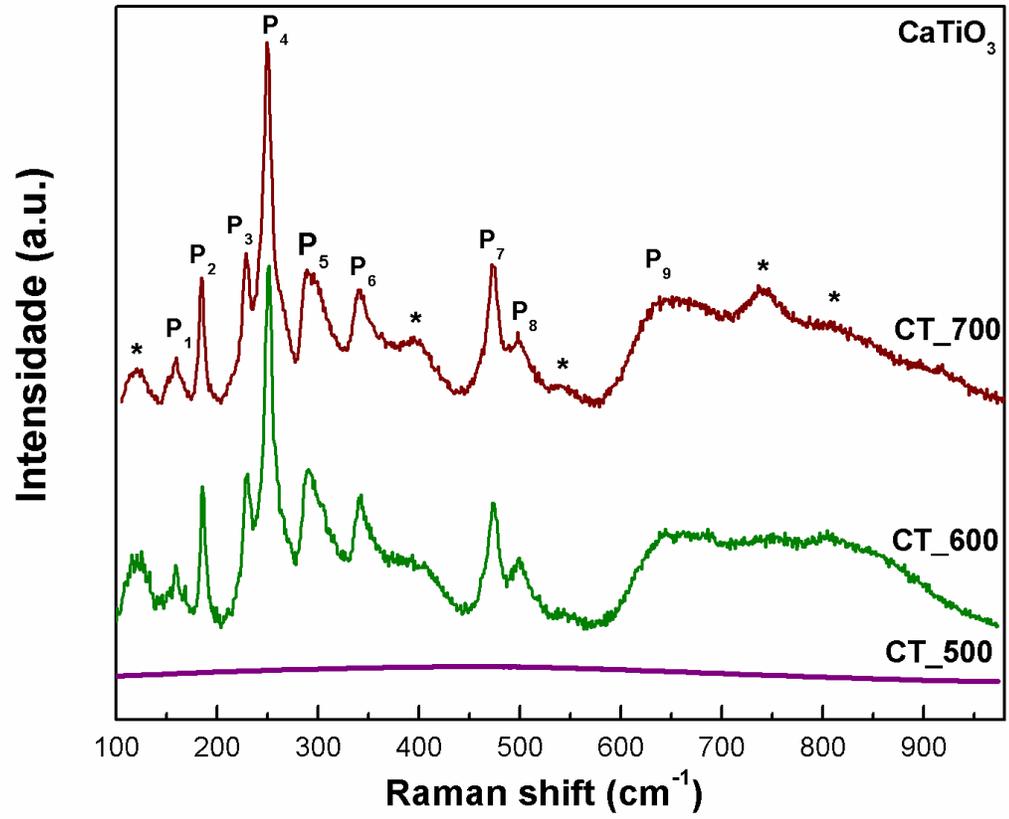


Figura 14: Espectros Raman das amostras de CT tratadas termicamente a 500, 600 e 700 °C.

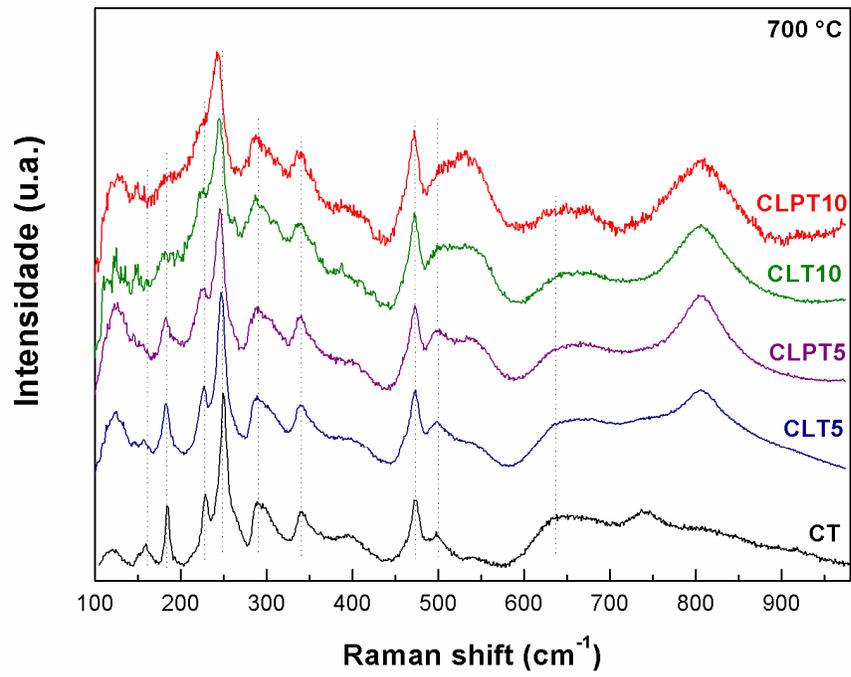


Figura 15: Espectros Raman para diferentes composições sob a mesma temperatura de 700 °C.

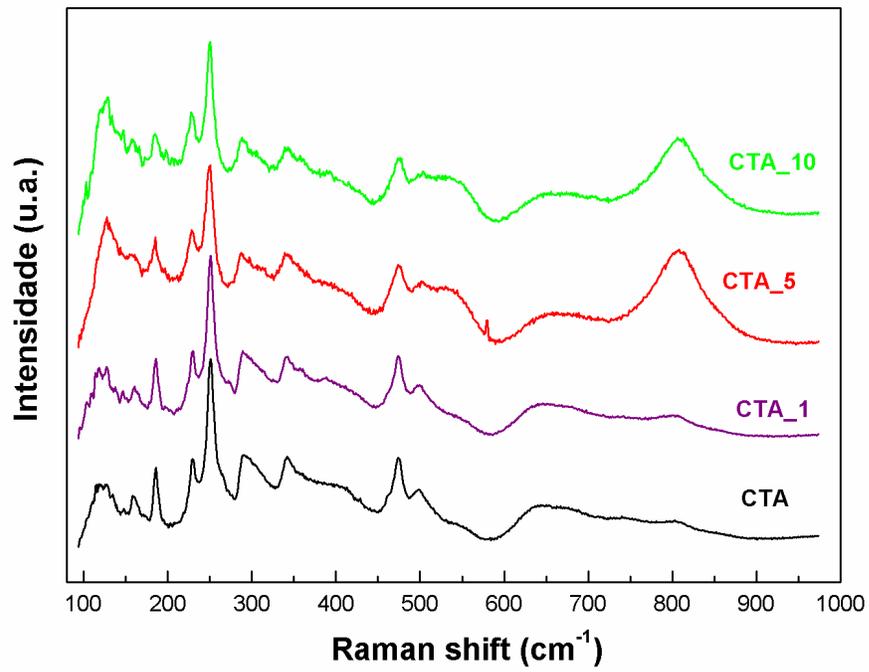


Figura 16: Espectros Raman resultante da inserção de Al no sítio do Ti sob a temperatura de 700 °C.

Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas figuras 17 e 18 são mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em duas amostras com composição CLT10P1 que mostram a morfologia do pó formado, apresentando grãos em escala nanométrica, confirmando a viabilidade do método Pechini para fabricação de cerâmicas nanoestruturadas. O tamanho da partícula médio observado foi estimado como inferior a 50 nm.

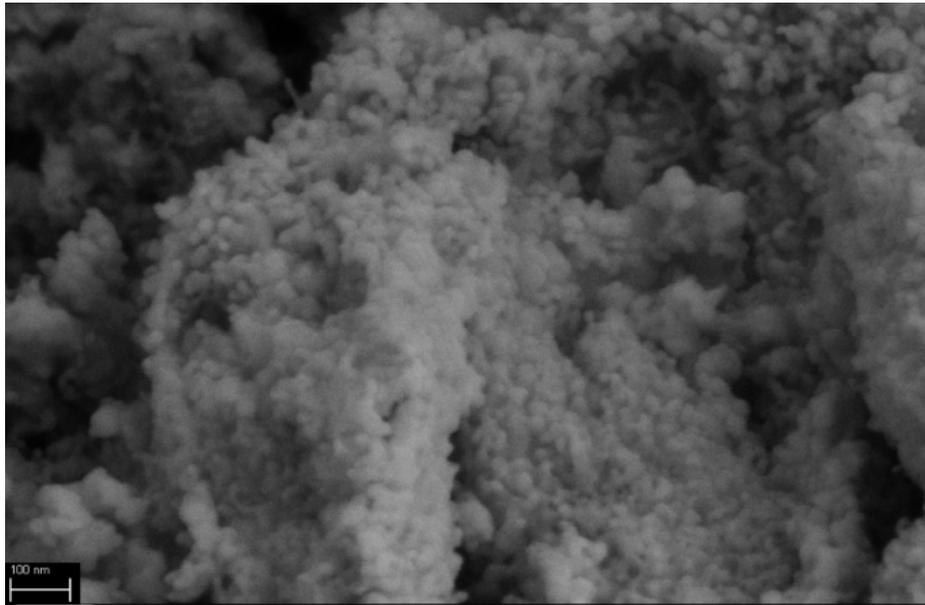


Figura 17: Imagem obtida por MEV do pó nanoestruturado CLT10P1.



Figura 18: Imagem obtida por MEV do pó nanoestruturado de CLT10P1.

Caracterização da luminescência em função da temperatura e composição

Na sequência são apresentados os espectros de luminescência para as diferentes composições e temperaturas de calcinação. Na figura 19 mostra-se o espectro do CaTiO_3 puro para amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C e observa-se o efeito da temperatura de calcinação de 500 °C para a fotoluminescência, ocorrendo emissão em toda a faixa da luz visível, em decorrência do material apresentar-se com alta densidade de defeitos e a perda desta característica quando o material apresenta-se cristalino (vide Figura 7, como mostram os resultados de DRX).

Nas Figuras 20 e 21 são mostrados também espectros de luminescência para amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C de composição CLT5 e CLT10, respectivamente. Com a adição de La, substituindo o Ca, vemos que os efeitos luminescentes assemelham-se com a da matriz pura. Quando é inserido Pr nas amostras observa-se a emissão característica dessa terra rara no vermelho devido as transições eletrônicas na camada f [4]. A Figura 22 mostra espectros de luminescência para as amostras CLPT5 e CLPT10. Constata-se a emissão centralizada próxima de 612 nm com o material na forma cristalina. Verifica-se também que com o aumento da concentração de La, a intensidade de emissão é aumentada. De acordo com Fujiwara *et al.* em um estudo comparando redes de CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3 , com a incorporação de Pr^{3+} substituindo Ca^{+2} no CaTiO_3 pode ser emitida luz vermelha intensa, sem adição de quaisquer potenciadores uma vez que o próprio CaTiO_3 tem uma estrutura cristalina distorcida devido a “tilts” nos octaedros de Ti [27]. Como demonstrado com as medidas de Raman, ocorre desordem na estrutura por um aumento nas inclinações de clusters de octaedro de titânio é maior quanto maior a concentração de La. Assim, o aumento na intensidade das curvas de fotoluminescência para amostras $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{La}$ está associada com a desordem na rede do CaTiO_3 causada pelo efeito da incorporação La.

Observa-se também o aumento da intensidade no vermelho diminuindo-se a concentração de Pr para 0,2% (Figura 23). Na Figura 24 apresenta a fotoluminescência para amostras dopadas com diferentes concentrações de Al com Pr fixo a 0,2%. Constata-se que com as concentrações de 1% de Al e 0,2% de Pr obtém-se as maiores intensidades da emissão luminescente. Assim, com o aumento da concentração de Al, há um aumento na intensidade da emissão, similar ao observado com a adição de La. Também neste caso esse aumento

está relacionado com o aumento da desordem na rede cristalina do CaTiO_3 , também detectado pelos espectros Raman em função da concentração de Al.

Na Figura 25 são comparadas as emissões para diferentes concentrações de Pr, La e Al :

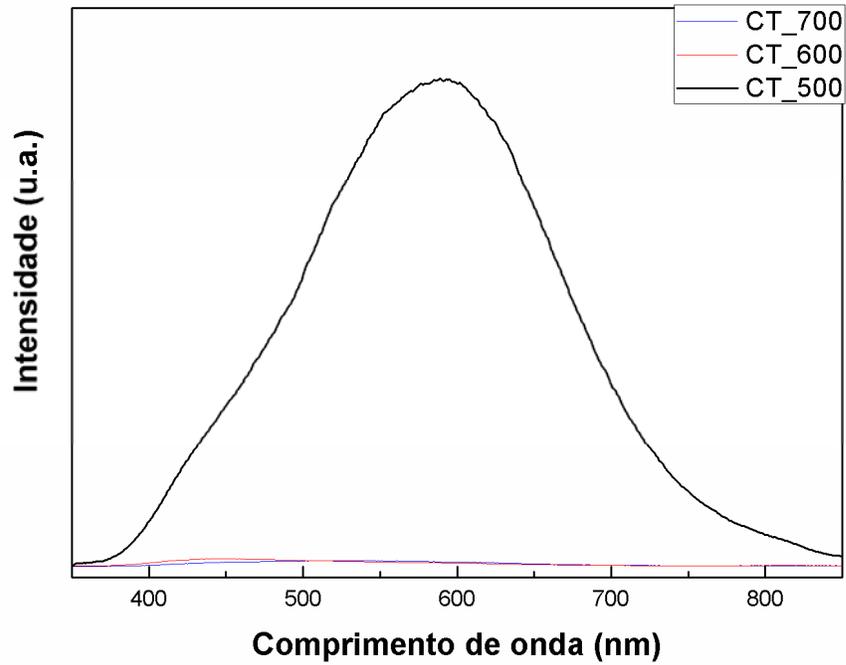


Figura 19: Espectro de fotoluminescência para o CT puro para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C.

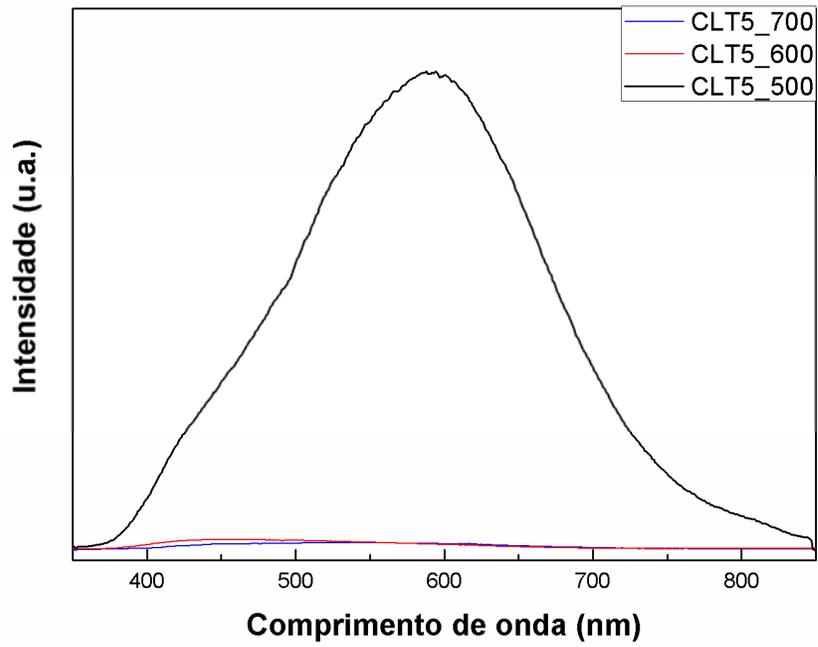


Figura 20: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com 5% de LA para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C.

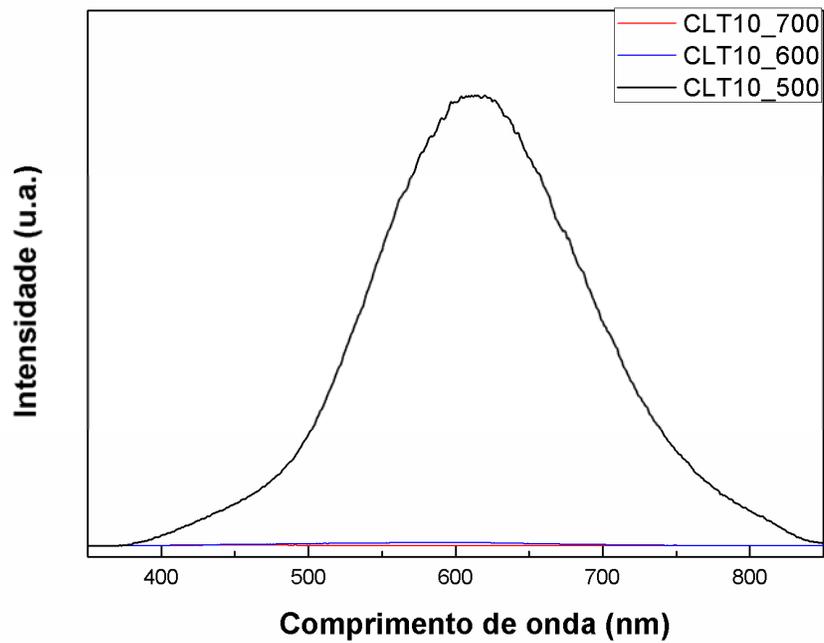


Figura 21: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com 10% de La para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C.

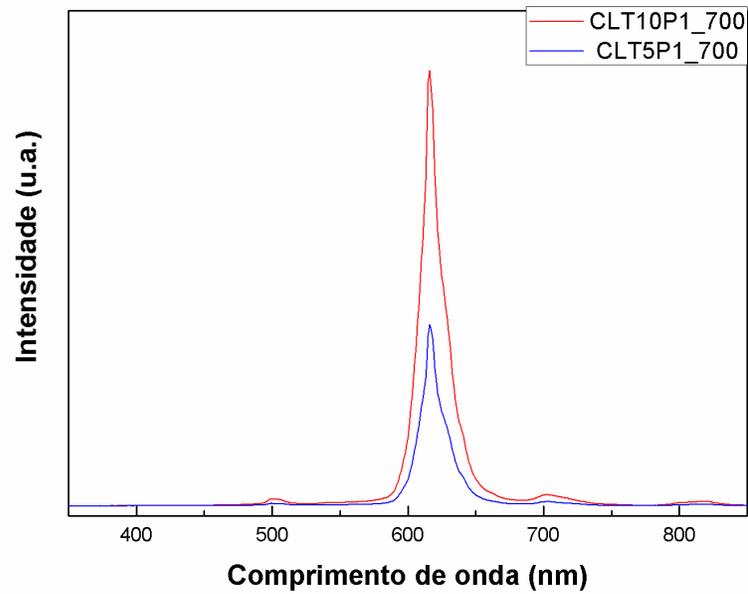


Figura 22: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com 10% e 5% de La e 1% de Pr para a temperatura de 700 °C.

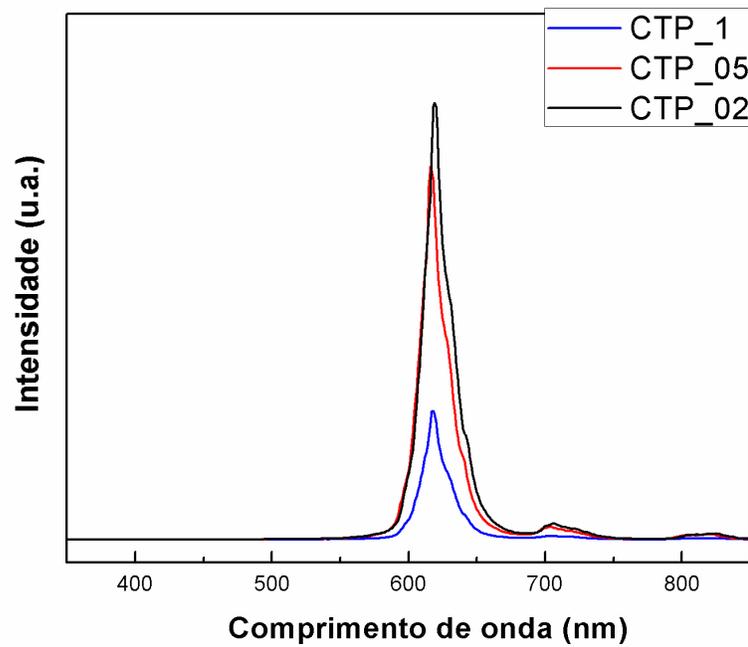


Figura 23: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com Pr com as quantidades de 0,2%, 0,5% e 1% para a temperatura de 700 °C.

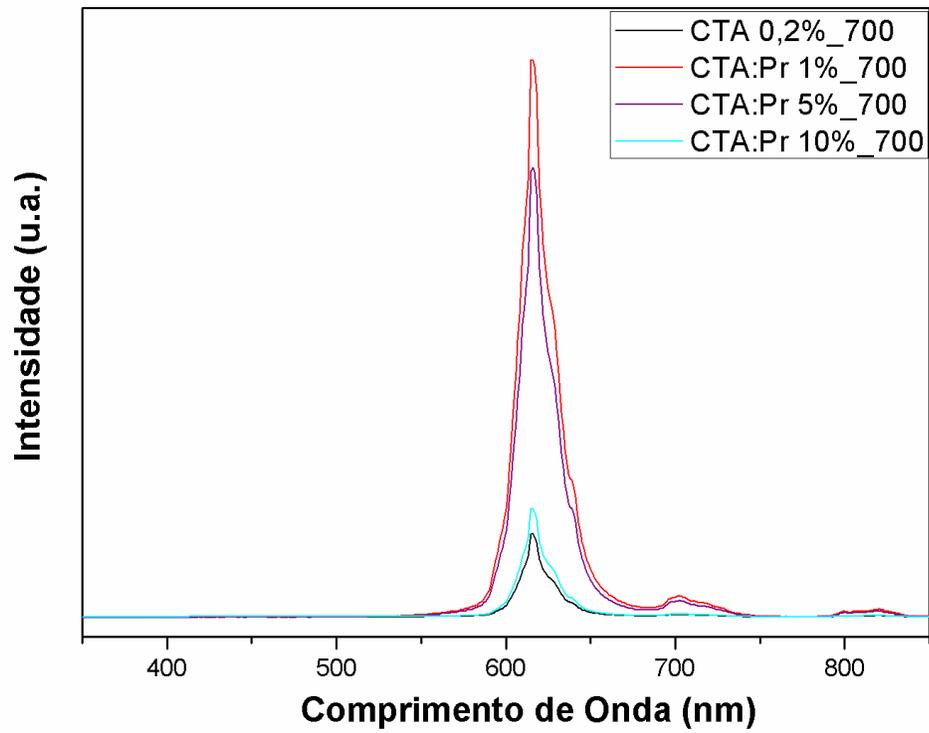


Figura 24: Espectro de fotoluminescência para o CTA dopado com Pr com a quantidade de 0,2% fixa para diferentes quantidades de Al para a temperatura de 700 °C.

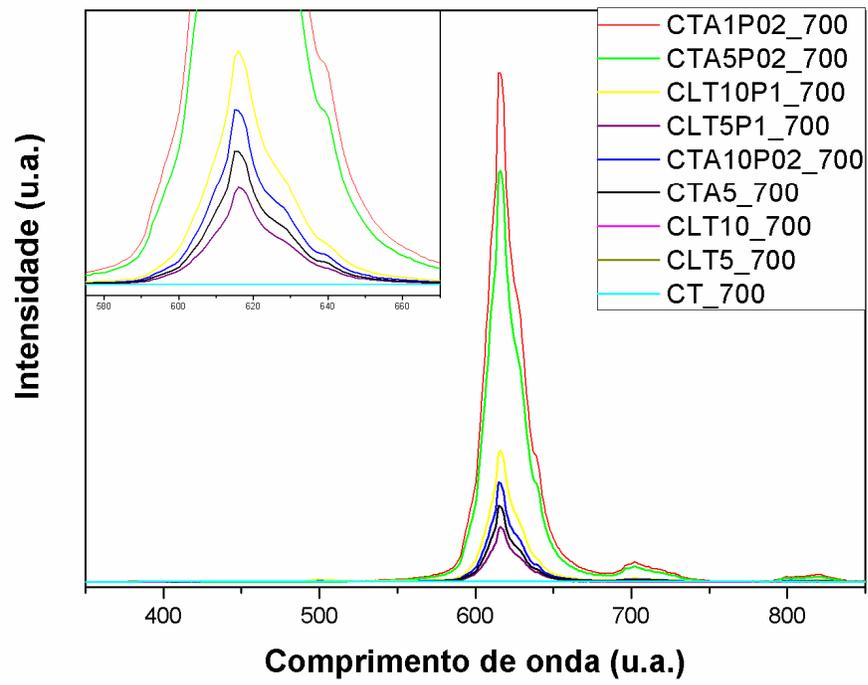


Figura 25: Espectro de fotoluminescência das amostras com diferentes concentrações de dopantes produzidas à temperatura de calcinação de 700 °C.

5 Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo verificar propriedades estruturais das amostras de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{La},\text{Al}$ sintetizadas pelo método Pechini e avaliar o efeito de composição e da temperatura de calcinação na fotoluminescência destes sistemas. O método Pechini mostrou-se favorável à formação das amostras, pois além de ser simples, rápido e permitir um controle estequiométrico das amostras, produziu material cristalino na fase característica do titanato de cálcio. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a visualização da morfologia das nanopartículas das amostras. Constatamos que o aumento da densidade de defeitos estruturais e a formação do material na forma cristalina favorece ao aumento dos efeitos fotoluminescentes.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência que mostraram um estreitamento da emissão centrada em 612 nm típica da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ dos íons Pr^{3+} e houve um aumento na intensidade do pico resultante, devido à diminuição da concentração de Pr^{3+} e inserção de íons nos sítios da matriz. Este acréscimo na intensidade está relacionado à desordem causada pela incorporação de La ou Al na estrutura e diminuição da concentração do íon terra rara. Pelas medidas de XANES estudamos propriedades estruturais e constatamos que o Ti torna-se simétrico em relação aos átomos de O com o aumento da temperatura de calcinação e a substituição de dopantes no sítio do Ca não causa alteração nesta simetria. Com os dados da espectroscopia Raman verifica-se o aumento da intensidade dos picos relacionados à torção dos octaedros de TiO_6 em razão do aumento da concentração de La.

Os resultados de luminescência para as amostras sintetizadas e estudadas corroboram com a literatura, que defeitos no arranjo molecular do material provocam acréscimos na intensidade de emissão do CaTiO_3 dopado com impurezas.

A composição que apresentou a maior intensidade de luminescência foi a amostra CTA1P02 à temperatura de 700 °C onde há incorporação de dopantes no sítios de Ca e Ti simultaneamente.

O presente trabalho foi exposto no XXVII e XXVIII Congresso de Iniciação Científica (CIC) realizado pelo IGCE na unidade da Unesp Rio Claro e foi publicado um artigo científico :

RIBEIRO, GUILHERME K.; BERNARDI, MARIA INÊS B. ; MESQUITA, ALEXANDRE .
Short-range structure and photoluminescent properties of the CaTiO₃:Pr,La phosphor. Journal of Alloys and Compounds ^{JCR}, v. 688, p. 497-503, 2016.

6 Referências

- 1 Wang, Y.; Cao, G. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2787–2804, 2006.
- 2 Tsao, J.Y.; Saunders, H.D.; et al. Solid-state lighting: an energy-economics perspective. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 35, p. 354001, 2010.
- 3 Lucena, P.R.; Pontes, F.M.; et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, 2004..
- 4 Pereira, S.C.; Paranhos, M.M.; et al. Emissao luminescente no titanato de calcio dopado com ions de terras-raras. **Ceramica (Sao Paulo)**, v. 60, n. 353, p. 77–82, 2014.
- 5 Mazzo, T.M.; Mendonça Da Rocha Oliveira, L.; et al. Photoluminescence properties of CaTiO₃:Eu³⁺ nanophosphor obtained by the polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, n. 1–2, p. 141–150, 2014.
- 6 Toumey, C. Reading Feynman Into Nanotechnology : A Text for a New Science. **Techné**, v. 12, n. December 1959, p. 133–168, 2008.
- 7 Kear, B.H.; Colaizzi, J.; et al. On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics. **Scripta Materialia**, v. 44, n. 8–9, p. 2065–2068, 2001.
- 8 CLEVENGER, T.R. Effect of Fe⁴⁺ in the System SrFeO₃-SrTiO₃. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 5, p. 207–210, 1963.
- 9 Brixner, L.H.H. Preparation and properties of the SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2}/O_{x/2} system. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 4, p. 299–308, 1968.
- 10 Fischer, M.; Bonello, B.; et al. X-ray-absorption spectroscopy on strontium titanate under high pressure. **Physical Review B**, v. 42, n. 13, p. 8494–8498, 1990.
- 11 Zhang, X.; Zhang, J.; et al. The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in CaTiO₃:Pr³⁺ nanoparticles prepared by a coprecipitation technique. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 3, p. 393–398, 2008.
- 12 Yoon, S.; Otal, E.H.; et al. Improved photoluminescence and afterglow of CaTiO₃:Pr³⁺ by ammonia treatment. **Optical Materials Express**, v. 3, n. 2, p. 248, 2013.
- 13 Li, T.; Shen, M.; et al. Effect of Ca deficiencies on the photoluminescence of CaTiO₃:Pr³⁺. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, n. 1–2, p. 330–333, 2009.
- 14 Diallo, P.T.; Boutinaud, P.; et al. Red Luminescence in Pr³⁺-Doped Calcium Titanates. **Physica Status Solidi (a)**, v. 160, n. 1, p. 255–263, 1997.
- 15 Silva, L.F. da Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanoestruturado. p. 98, 2009.
- 16 Mesquita, A. Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R=La, Ba). v. 3, p. 185, 2011.
- 17 Mesquita, A. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS FERROELÉTRICOS DE COMPOSIÇÃO Pb_{1-x}La_xTiO₃ EM ESCALA NANOMÉTRICA. p. 135, 2007.

- 18 Zhang, X.; Zhang, J.; et al. Enhanced red phosphorescence in nanosized CaTiO₃:Pr³⁺ phosphors. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 15, p. 10–13, 2007.
- 19 Sayerst, D.E.; Sterntf, E.A.; et al. No Title. v. 2, n. 18, 1971.
- 20 Lytle, F.W.; Sayers, D.E.; et al. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. **Physical Review B**, v. 11, n. 12, p. 4825–4835, 1975.
- 21 Lytle, F.W.; Sayers, D.E.; et al. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. **Physical Review B**, v. 11, n. 12, p. 4836–4846, 1975.
- 22 Mazali, I.O. Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais : fundamentos teóricos e aplicações. p. 1–33, 1998.
- 23 Oliveira, L.H.; Savioli, J.; et al. Investigation of structural and optical properties of CaTiO₃ powders doped with Mg²⁺ and Eu³⁺ ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 265–275, 2015.
- 24 Huang, G.; Dong, W.; et al. EFFECTS OF Eu-DOPING SITE ON STRUCTURAL AND PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF CaTiO₃ PARTICLES. **Journal of Advanced Dielectrics**, v. 1, n. 2, p. 215–221, 2011.
- 25 Zheng, H.; Csete de Györgyfalva, G.D.C.; et al. Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO₃-based microwave ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 14, p. 2653–2659, 2003.
- 26 Gautam, C.; Yadav, A.K.; et al. Synthesis, IR and Raman Spectroscopic Studies of (Ba,Sr)TiO₃ Borosilicate Glasses with Addition of La₂O₃. **Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials**, v. 2, n. October, p. 47–54, 2012.
- 27 Fujiwara, R.; Sano, H.; et al. Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr³⁺-doped CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ phosphors by peak fitting. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 3, p. 231–237, 2009.