

Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Ricardo Luis Tranquilin

Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas.

**Araraquara
2009**

Ricardo Luis Tranquilin

**Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄
processado em hidrotermal assistido por microondas.**

Dissertação apresentada como requisito a obtenção do título de mestre á Universidade Estadual Paulista “Julio Mesquita Filho” – Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração materiais nanoestruturados sob a orientação do Profº Dr. Elson Longo.

**Araraquara
2009**

Tranquilin, Ricardo Luis.

Estudo das propriedades microestruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas /Ricardo Luis Tranquilin, 2009.

90 f.

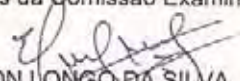
Orientador: Élson Longo

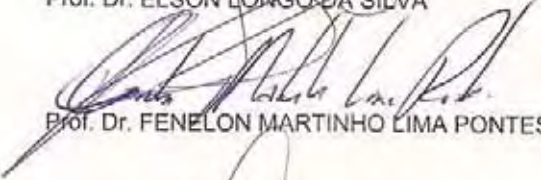
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008

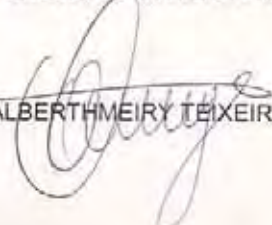
1. Materiais ópticos. 2.Luminescência.
3.Hidrotermal assistido por microondas.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II.Mestre.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RICARDO LUIS TRANQUILIN, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 18 dias do mês de setembro do ano de 2009, às 14:30 horas, no(a) IQ / UNESP - Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA do(a) Instituto de Química da Unesp / Araraquara, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALBERTHMEIRY TEIXEIRA FIGUEIREDO do(a) Departamento de Química / Universidade Federal de Goiás, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RICARDO LUIS TRANQUILIN, intitulado "ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO ESTRUTURAIS E ÓPTICAS DO BaMoO₄ PROCESSADO EM HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICROONDAS". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA


Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES


Prof. Dr. ALBERTHMEIRY TEIXEIRA FIGUEIREDO

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Pedro e Maria Aparecida,

A meu irmão Alexandre e sua esposa Márcia,

As minhas sobrinhas Giovana e Natalia, pela certeza que a vida se renova nelas,

E a todos os amigos pelo incentivo neste trabalho.

Agradecimentos

A Deus.

Aos meu pais, Pedro e Maria Aparecida e meu irmão Alexandre pelo apoio e por me incentivarem a estudar sempre.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pela orientação deste trabalho e confiança depositada a mim.

Ao Prof. Dr. José Arana Varela pela co-orientação neste trabalho.

A Lácio Santos Cavalcante e Julio César Sczancoski, pela ajuda e participação neste trabalho.

Aos amigos Zizo, Rafael (Bereba), Rori, Carlos Alberto (Chefe, Brisa), Mauricio (Sussú), Rafael Libanori (Poká), Rafael (Pastel), Erik, Carlinha, Mariana, Monique, Fernando Campos, Francini, Cláudia, Cristiane Villa, Dani, Ismael, Mada, Patrícia, Peru, Cabeção, Dorival, Marcio, Carla, Camila, Sayonara, Salgado e a todos que de uma forma ou outra me incentivaram.

A secretaria da pós-graduação de Bauru.

E aos professores do Instituto de química da Unesp Araraquara e Faculdade de Ciências de Bauru.

*Pedras no Caminho? Guardo
todas... Um dia irei construir
um Castelo!*

Fernando Pessoa

Resumo

O estudo das propriedades fotoluminescentes nos diferentes materiais tanto orgânicos e inorgânicos tem despertado muito o interesse da comunidade científica. Dentre os molibdatos, destacamos o molibdato de bário (BaMoO_4) devido suas propriedades ópticas e termoelétricas que junto com suas emissões luminescentes no azul, verde e laranja o tornam um importante material.

Neste trabalho pós de molibdato de bário foram sintetizados pelo método de coprecipitação e processados a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos, em hidrotermal assistido por irradiação de microondas. A caracterização dos pós foi realizada através de difração de raios – X, espectroscopia Raman, absorção na região do infravermelho. As análises micro estruturais e morfológicas destes pós foram realizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura por canhão de elétrons e microscopia de Transmissão. As propriedades ópticas foram verificadas por meio da espectroscopia na região do ultravioleta visível e medidas de fotoluminescência.

Palavras – Chave: Materiais ópticos; Síntese Química; microscopia eletrônica; Luminescência; Propriedades Ópticas; Hidrotermal Microondas.

Abstract

The study of properties in different photoluminescent both organic and inorganic materials has attracted much interest from the scientific community.

Among the molybdate, the highlight of barium molybdate (BaMoO_4) because their optical properties and thermoelectric that along with its luminescent emission in blue, green and orange make it an important material.

In this work powders of barium molybdate were synthesized by co-precipitation method and processed at 140°C for different times in hydrothermal assisted by microwave irradiation. The characterization of powders was carried out by-ray diffraction - X, Raman spectroscopy, absorption in the infrared region. The micro structural and morphological analyses of these powders were performed using the techniques of field emission gun scanning electronic microscopy and by transmission electronic microscopy. The optical properties were observed by spectroscopy in region the ultraviolet visible and measures of photoluminescence.

Keywords: Optical Materials, Chemical Synthesis, Electron Microscopy, Luminescence, Optical Properties; Microwave Hydrothermal.

Índice de ilustrações

Figura 1: Célula unitária do BaMoO ₄ com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MO ₄ ⁻²	4
Figura 2: Ilustra os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia.	7
Figura 3: Principais modelos presentes na literatura: (a) modelo de Blasse, (b) modelo de Korzhiz e (c) modelo de Leonelli.	9
Figura 4: Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação dos excitons auto aprisionados, (c) apos a excitação e recombinação do par elétron-buraco.	10
Figura 5: Processo hidrotermal, representando a ondas eletromagnéticas interagindo com a solução química.....	13
Figura 6: Ilustração do procedimento experimental para a formação dos pós de BaMoO ₄	16
Figura 7: Representação esquemática de um modelo de célula hidrotermal acoplada a um sistema de processamento por hidrotermal-microondas.....	18
Figura 8: Difração de raios – X de BaMoO ₄ processado em MH a 140 °C por diferentes tempos. As linhas verticais mostram a posição e relativa intensidade do cartão cristalografico JCPDS nº 29-0193.	23
Figura 9: Espectros Raman obtidos pela ordem de: 50 cm ⁻¹ a 1000 cm ⁻¹ para os pós de BaMoO ₄ processados emMH a 140 °C por diferentes tempos.....	27
Figura 10: Ampliação na ordem de 300 cm ⁻¹ a 380 cm ⁻¹ para os pós de BaMoO ₄ processados em Mh a 140 °C poe diferentes tempos.....	27
Figura 11: Ilustração dos modos ativos do espectro Raman teórico e experimental para os pós de BaMoO ₄ processados em MH a 140 °C por diferentes tempos.....	28
Figura 12: Espectro de infravermelho para os pós de BaMoO ₄ obtidos em diferentes tempo entre 400 cm ⁻¹ a 4000 cm ⁻¹	30
Figura 13: Especto de absorbância no UV – visível para os pós de BaMoO ₄ processados em MH a 140 °C por diferentes tempos: (a) 30 min; (b) 60 min; (c) 120 min; (d) 300 min. (e) Valores de band gap óptico em função do tempo.	33
Figura 14: Calculo para da energia estrutural da banda para: (a) volume do BaMoO ₄ e (b) distorção.	36

Figura 15: Representação da célula unitária 1 x 1 x 1 do BaMoO ₄ : volume BaMoO ₄ e (b) deslocamento BaMoO ₄ .	38
Figura 16: Densidade dos estados (DOS) para: volume (a-c) e distorção (d-f)	41
Figura 17: Espectro de FL para os pós de BaMoO ₄ sintetizados no sistema MH a 140 °C por 30 min; 60 min; 120 min; 300 min, com excitação no comprimento de onda de 350 nm	43
Figura 18: Espectro de FL para os pós de BaMoO ₄ sintetizados no sistema MH a 140 °C por 30 min; 60 min; 120 min; 300 min, com excitação no comprimento de onda de 488 nm	44
Figura 19: Modelo proposto com os níveis de energia intermediários (estado do oxigênio 2p e molibdênio 4d) dentro do band gap. (b) modelo de banda larga antes da excitação. (c) processo de excitação e formação dos “éxcitons” auto armadilhados (“self-trapped excitons” – STE) e recombinação do par elétron-buraco e ⁻ -h ⁺ : [acima = buracos profundos e abaixo buracos rasos]. (d) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco e ⁻ -h ⁺ e emissão fotoluminescente no azul ou verde e (e) espectro de fotoluminescência dos pós de BaMoO ₄ processado em sistema MH por diferentes tempos	47
Figura 20: Micrografias dos BaMoO ₄ micro-octaedros processados em temperatura ambiente e com MH a 140 °C por 0,5 h. (a,b) micro cristais formados em temperatura ambiente pelo método de co-precipitação e (c) com tempo de 0,5 h	49
Figura 21: Micrografias do BaMoO ₄ micro-octaedros processados em sistema MH a 140 °C por diferentes tempos: (d) micro cristais formados depois de 1h de processo. (e) micro cristais processados no sistema MH por 2h. (f,g) (d) micro cristais formados depois de 5h de processo.	51
Figura 22: Micrografias do BaMoO ₄ micro-octaedros processados em sistema MH a 140 °C por diferentes tempos: (f,g) micro cristais formados depois de 5h de processo	52
Figura 23: (a, b) Micrografias de MET com baixa e alta magnificação dos micro cristais de BaMoO ₄ processados em 140 °C por 30 min	52
Figura 24: (c) Micrografia por MET_HR do micro cristal processado por 140 °C por 30 min com a inserção dos padrões DEAS	53
Figura 25: (d) Micrografia por MET dos micros cristais aglomerados em diferentes tamanhos; (e) Micrografia em alta resolução de um micro cristal marcado em (d) (quadrado vermelho); (f) Micrografia por MET-HR realizada na borda (retângulo vermelho) do micro cristal, com inserção dos padrões DEAS obtidos naquela região	54
Figura 26: (g) Micrografia com baixa magnificação dos micro cristais de BaMoO ₄ processados em 140 °C por 2h; (h) Micrografia em alta resolução de um micro cristal	

marcado em (g) (quadrado vermelho); (i) MET-HR obtido na região selecionada em (h) (retângulo vermelho) com inserção dos padrões DEAS obtidas naquela região.....55

Figura 27: Micrografias de MET com baixa e alta magnificação dos micro cristais de BaMoO₄ processados em 140 °C por diferentes tempos onde; (j,k,l = 5h).....56

Figura 28: Media das partículas e distribuição por altura e largura para o BaMoO₄ processado a 140 °C em sistema MH para: (a,b) 30 min, (c,d) 1 h, (e,f) 2 h e (g, h) 5 h.....57

Figura 29 : Representação do processo de síntese e crescimento dos micro cristais de BaMoO₄.(a) síntese química; (b) reação de coprecipitação, hidrólise e adição de surfactante (PEG); (c) sistema MH usado no processamento dos micro cristais de BaMoO₄; (d) aumento da taxa de colisão entre partículas pela radiação microondas; (e) mecanismo de crescimento dos micro cristais; (f) evolução morfológica dos micro cristais pelo tempo de processamento e (g) diferentes planos cristalográficos dos micro octaedros simulados computacionalmente61

Índice de tabelas

Tabela 1: Valores de parâmetros de rede dos pós BaMoO ₄ processados em MH por 140 °C em diferentes tempos.	24
Tabela 2: resultados comparativos entre o teórico/experimental dos modos ativos do BaMoO ₄ obtidos nesse trabalho e os reportados na literatura.	29
Tabela 3: Modos ativos de infravermelho experimentais e teóricos para os pós de BaMoO ₄ processados por MH em diferentes temperaturas.	31
Tabela 4: Resultados comparativos entre a energia do band gap óptico obtido nesse	34
Tabela 5: Coordenadas atômicas usadas para modelo da célula unitária do BaMoO ₄	39
Tabela 6: Media dos parâmetros de rede, ângulos de ligação entre O-Mo-O, distancias e índices de Miller (h, k, l) usados para a modelagem computacional dos diferentes planos cristalográficos dos micro cristais de BaMoO ₄	64

Sumário

1. Introdução	1
1.1) Molibdatos.....	2
1.1.1) Características Estruturais.....	3
1.2) Fotoluminescência.....	5
1.2.1) Historia da fotoluminescência.....	5
1.2.2) Análise da Fotoluminescência.....	6
1.3) Processo Hidrotermal.....	10
2. Objetivos	14
3. Materiais e Métodos	15
3.1) Síntese dos pós de Molibdato de Bário.....	15
3.2) Hidrotermal Microondas.....	16
3.3) Caracterização dos pós de Molibdato de Bário.....	18
3.3.1) Difração de Raios- X.....	18
3.3.2) Parâmetros de Rede.....	19
3.3.3) Espectroscopia Raman.....	19
3.3.4) Absorção na região do Infravermelho.....	19
3.3.5) Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível.....	20
3.3.6) Calculo do “Band Gap” Óptico.....	20
3.3.7) Determinação das Características Morfológicas.....	21
3.3.8) Fotoluminescência.....	21
4. Resultados e Discussões	23
4.1) Difração de Raios – X.....	23
4.2) Espectroscopia Raman.....	25
4.3) Espectroscopia de Infravermelho.....	30
4.4) Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível	32
4.4.1) Estrutura de banda para volume e distorção da estrutura do BaMoO ₄	35
4.4.2) Modelos periódicos para o volume e distorção do BaMoO ₄	37
4.4.3) Estados de densidade para a estrutura mais estável e deslocamento na direção Z do BaMoO ₄	39
4.5) Fotoluminescência.....	42
4.5.1) Modelo de Banda Larga.....	46
4.6) Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de Campo (MEV-FEG).....	49

4.7) Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	52
4.8) Distribuição do tamanho de partículas do BaMoO ₄	57
4.9) Mecanismo de crescimento dos micros cristais como octaedros do BaMoO ₄	61
5. Conclusões.....	65
6. Perspectivas Futuras.....	66
7. Referências.....	67

1. Introdução

O estudo das propriedades fotoluminescentes nos diferentes materiais tanto orgânicos e inorgânicos tem despertado muito o interesse da comunidade científica. A investigação e descoberta de materiais semicondutores com propriedades ópticas ativas, tais como: fotoluminescência (FL), eletroluminescência (EL) e propriedades ópticas não-lineares, podem levar ao desenvolvimento de novos dispositivos com desempenho superior aos atuais. Nessa área os investimentos mundiais totalizam a quantia de 51 bilhões de dólares, sendo que a tendência é de um crescimento exponencial [1-5].

A preparação de materiais por novas rotas pode acarretar na descoberta de novas características morfológicas, que podem interagir e mudar as propriedades destes materiais, pois novas rotas químicas de preparação e processamento podem fazer com que ocorra uma redução na temperatura e tempo de processamento, quando comparados com métodos convencionais [7,8].

Nos últimos anos, o uso da energia de microondas no sistema de hidrotermal convencional promoveu uma nova técnica conhecida como sistema hidrotermal-assistido por microondas. [9-10]. Este método de síntese é capaz de acelerar a reação química por meio de um rápido aquecimento promovido pela alta frequência da radiação eletromagnética (2,45 GHz) [11]

Neste trabalho foi estudado a obtenção do molibdato de bário (BaMoO_4) por coprecipitação processando-o em diferentes temperaturas e tempos em hidrotermal assistido por microondas avaliando suas propriedades estruturais, microestruturais e ópticas à temperatura ambiente e em diferentes condições de processamento.

1.1) Molibdatos

Os materiais cerâmicos pertencentes à família dos molibdatos têm uma longa história de aplicações como na área da eletroópticas e fotoluminescentes em que a resposta óptica tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e no comprimento de onda distante. O crescente interesse nestes materiais se deve às suas excelentes propriedades ópticas e sua boa estabilidade química e estrutural, fazendo com que estes materiais apresentem também uma importante propriedade a de cintilador, em que este material brilha quando é submetido à uma fonte bastante alta de radiação, fazendo com que possam ser utilizados como hospedeiros para laser [12]. A química do molibdênio é muito proeminente tanto para as áreas industriais, quanto em sistemas biológicos, em que estudos mostraram que certos molibdatos apresentam atividade antiviral, incluindo anti-AIDS, e também antitumor [13].

Em temperatura ambiente os molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita, são caracterizados pela fórmula geral ABO_4 ($A=Ca, Sr, Ba$ e Pb ; $B=Mo$) com grupo espacial $I4_1/a$ (nº88) e grupo pontual C_{4h} ⁶. [14-19], mas com a pressão requerida podem apresentar a estrutura wolframita ou fergusonita. Neste caso a pressão pode vir a modificar a organização do arranjo estrutural do material por meio de distorções entre ligações M-O e pela diminuição do volume da célula unitária devido a redução nas dimensões dos parâmetros de rede [20].

Nos últimos anos a atrativa propriedade luminescente dos molibdatos desperta atenção principalmente pela possibilidade das várias aplicações. Nesse sentido, a resposta óptica tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e regiões do infravermelho [21,22].

O comprimento de onda a curta e longa distância dos molibdatos foram atribuídos a transições dentro do grupo MoO_4 , e MoO_3 , respectivamente. Sendo que a estabilidade e a sua característica estrutural tem sido investigada sob influência da temperatura e pressão [23] por meio da espectroscopia Raman. Estas técnicas revelaram vantagens essenciais devido as suas propriedades ópticas para aplicação em laser Raman. Desta forma as linhas intensas no espectro Raman, que correspondem às vibrações simétricas nos grupos iônicos moleculares são encontradas possibilitando a sua aplicação [24-28].

Dentre os molibdatos, que são importantes materiais inorgânicos e ocorrem naturalmente como minerais, também podendo ser produzidos sinteticamente [29], destacamos o molibdato de bário (BaMoO_4), devido suas propriedades ópticas e termoelétricas que junto com suas emissões luminescentes no azul, verde e laranja o tornam um importante material [30-34].

1.1.1) Características Estruturais

Recentemente materiais luminescentes (molibdatos) apresentaram um grande potencial para aplicações como fósforos dopado com terras raras, laser de estado sólido e detectores de cintilação [35-37]. Em particular o BaMoO_4 teve suas propriedades no foco de recentes estudos reportados na literatura [34-39].

A estrutura do molibdato de bário é do tipo scheelita, onde os íons maiores (modificadores de rede) se ligam a oito átomos de oxigênio formando uma simetria dodecaédrica. Os íons menores (formadores de rede) estão cercados por 4 oxigênios e tem uma aproximação tetraedral em relação aos oxigênios. [39,40]. Nessa estrutura, o sistema formador de rede é composto por átomos de molibdênio

(Mo) com ligações de natureza covalente, enquanto que o sistema modificador de rede é composto pelo cátion metálico que preferivelmente tende a formar ligações iônicas com os átomos de oxigênio neste caso o bário (Ba) [41].

Sendo assim, a estrutura scheelita pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: o sítio do bário com coordenação oito, e o sítio tetraédrico do molibdênio. Cada vértice do sítio do bário, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de MoO_4^{2-} adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de bário (dois para cada oxigênio) [40]. A Figura 1 ilustra a célula unitária do BaMoO_4 (tipo scheelita) com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO_4^{2-} .

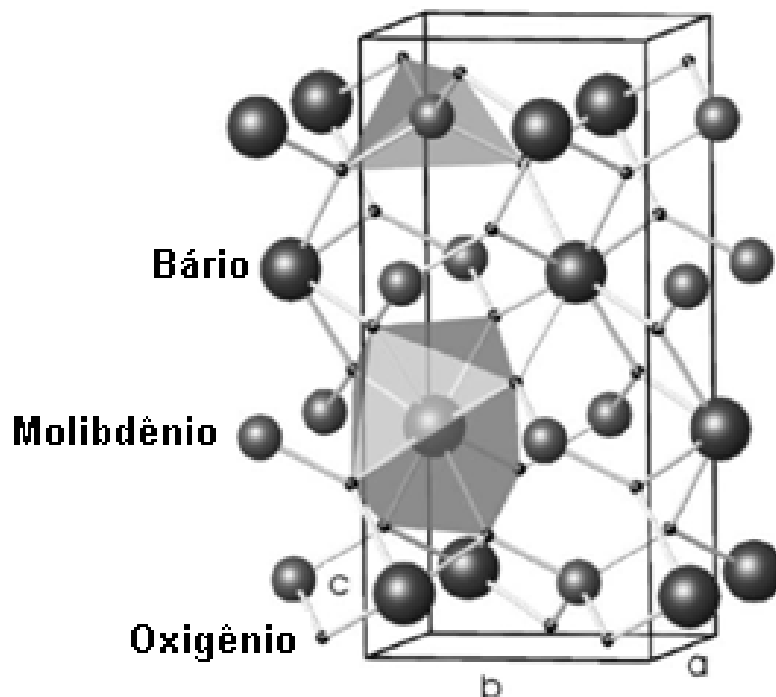


Figura 1: Célula unitária do BaMoO_4 com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO_4^{2-} .

1.2) Fotoluminescência

1.2.1) Historia da fotoluminescência

Emissões de luminescência como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade de animais e insetos, e a fosforescência em madeiras foram as primeiras observações espectrais, pois necessitam apenas dos olhos para poderem ser observadas. Os primeiros registros escritos sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-1000 A.C., e tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes. [42]

A luminescência em sólidos foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo em 1603 após aquecer uma pedra (depois identificada como Sulfato de Bário), ele observou que a pedra emitia uma luz avermelhada por um certo tempo depois de colocada no escuro. Já por volta de 1700 diversos tipos de luminescência tinham sido observadas, e suas origens reportadas a fenômenos distintos.[42]

O termo fluorescência foi inventado por Stokes em 1852, derivado da palavra *fluoride*. Stokes foi o primeiro a estabelecer claramente que a fluorescência era um processo de emissão, e propôs o princípio que hoje conhecemos como “Lei de Stokes” que estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação. O uso da fluorescência para fins analíticos foi sugerido pela primeira vez em 1867 por Goppelsröder, que propôs a análise do alumínio por meio da fluorescência de uma de suas ligas.[43]

A denominação luminescência foi introduzida por Eilhardt Wiedemann em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão por moléculas que tivessem sido excitadas por outros meios sem aumentar sua energia

cinética média. Assim emissões tendo uma intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma temperatura foram classificadas como luminescência por Wiedemann e o tipo de excitação foi utilizado para classificar o tipo de luminescência, classificação esta que permanece válida até hoje.[43]

1.2.2) Análise da Fotoluminescência

Luminescência é o termo dado ao fenômeno relacionado a capacidade que algumas substâncias apresentam em emitir radiação óptica resultante da excitação de seu átomos moléculas e cristais. Sendo observado tanto nas fases sólida, líquida ou gasosa. Geralmente a radiação emitida pelo material ocorre na região do espectro visível, mas podendo ocorrer também em regiões do espectro ultravioleta e no infravermelho. [1]

Dependendo do tipo de energia utilizada para a excitação do material tem-se uma nova classificação para a luminescência como:

- I) eletroluminescência: o processo de excitação ocorre através da energia proveniente de tensões elétricas;
- II) quimiluminescência: a excitação de elétrons acontece através da energia proveniente das reações químicas;
- III) triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido a influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- IV) catodoluminescência: ocorre por um feixe de elétrons de alta energia ou de raios catódico;
- V) Termoluminescência: a excitação é estimula por aquecimento;

VI) Fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Dentre esses diversos tipos de luminescência o que vem despertando um grande interesse é a fotoluminescência por abranger tanto a fluorescência como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singlete) assim, resultando em curto tempo de vida (10^{-5} a 10^{-8} segundos). Em contrapartida, uma mudança de spin eletrônico (estado triplete) acompanha as emissões fosforescentes, as quais apresentam um maior tempo de decaimento ou tempo de vida ($.10^{-4}$ segundos).[44]

A Figura 2 representa os mecanismos de excitação e emissão responsáveis pela fotoluminescência de um material hipotético.

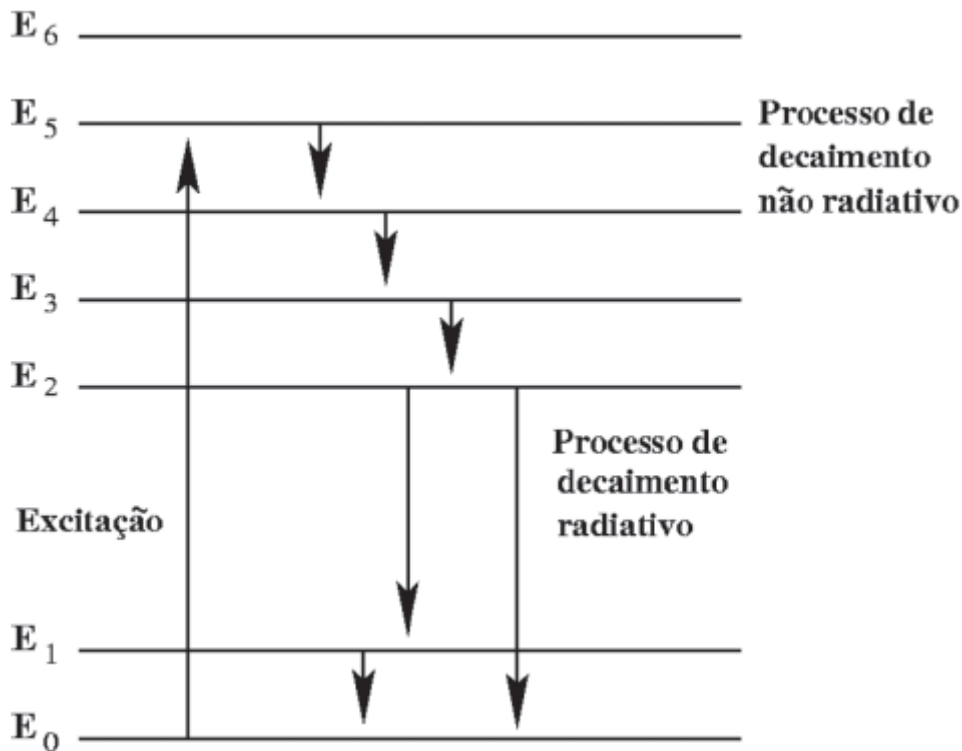


Figura 2: ilustra os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia [45].

Na Figura 2, E_0 corresponde a energia do estado fundamental e os níveis de energia de E_1 a E_5 representam os estados excitados. Às baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Quando o decaimento destes elétrons ocorrerem do estado E_5 , mais excitado, para o E_4 nível adjacente mais próximo, onde temos um intervalo de energia menor ocorrerá um processo de decaimento não-radioativo onde a energia será dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material. O decaimento não radioativo pode ser visto na Figura 2 entre os níveis E_4 para E_3 e E_3 para E_2 . Quando temos um decaimento radioativo, teremos um grande intervalo de separação entre o estado excitado e o estado de menor energia para a ocorrência da emissão de um fóton. O processo pode ser visto entre os níveis E_2 para E_1 e E_2 para E_0 . [45]

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais, mostrando que na maioria dos sólidos inorgânicos as impurezas ou defeitos estruturais resultam no aparecimento de estados intermediários de energia dentro do “band gap óptico” dos materiais. Sendo assim, é importante conhecer o grau de organização estrutural de um material [12].

Alguns modelos que buscam interpretar os acontecimentos durante o processo de emissão FL merecem destaque. Por exemplo, o modelo (a) proposto por Blasse [46] é baseado na transferência de cargas de um átomo que tem maior contribuição na banda de valência para um átomo que forma a banda de condução. O modelo (b) proposto por Korzhik et al. [47] sugere que existem estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido a defeitos

locais, tais como vacâncias de oxigênio. Outro importante modelo (c), apresentado por Leonelli e Brebner[48], sugere que alguns elétrons que são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons, formam pequenos *polarons*. Esses *polarons* interagem com buracos auto-armadilhados no cristal (defeitos e impurezas) e formam *excitons* auto-armadilhados (*self-trapped excitons* – STE) que contribuem para a emissão de FL na região do visível. Os principais acontecimentos desses modelos estão ilustrados na Figura 3

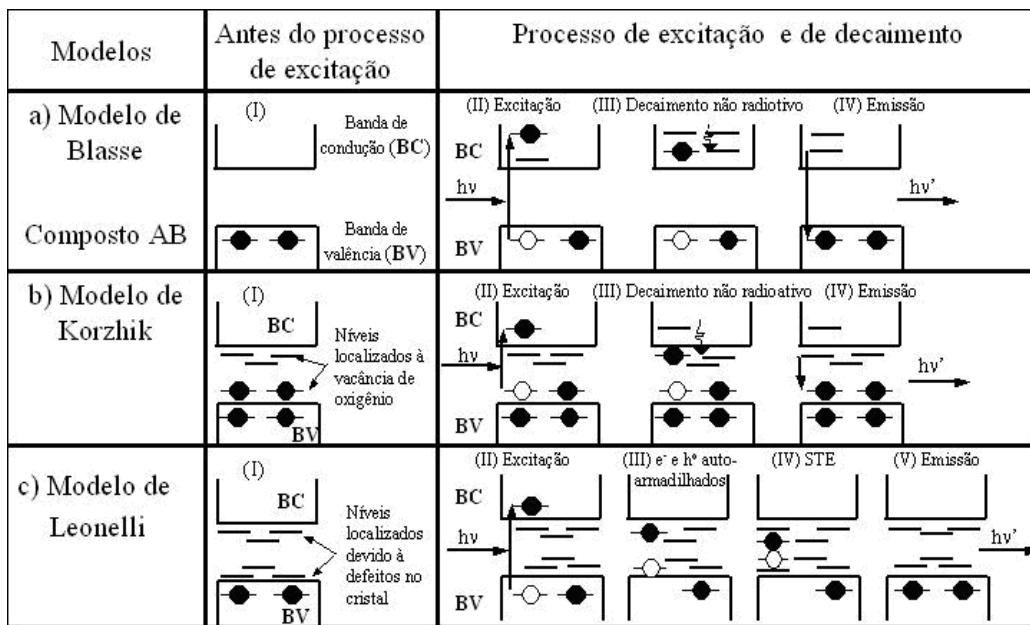


Figura 3: Principais modelos presentes na literatura: (a) modelo de Blasse, (b) modelo de Korzhik e (c) modelo de Leonelli.

Nos últimos anos vários trabalhos vêm reportando um novo modelo teórico [49-52] para explicação de fotoluminescência nos materiais o qual foi chamado de banda larga. Neste modelo proposto, há estados localizados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais, capazes de promover os elétrons capturados.

De acordo com esse modelo há estados vazios localizados ligados a defeitos pontuais tais como vacâncias de oxigênio no “gap”. Estes estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução (estados intermediários) promovem os elétrons para banda de condução, por absorção de fótons, criando pequenos pólarons. Os pólarons interagem com buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam éxcitons auto aprisionados que contribuem para emissão da fotoluminescência dos materiais [53]. A Figura 4 ilustra representação do modelo de banda larga.

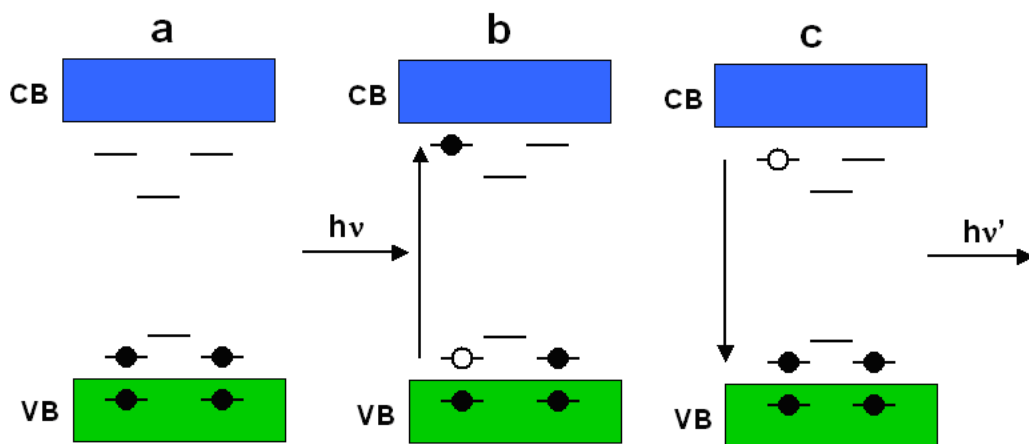


Figura 4: Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação dos éxcitons auto aprisionados, (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco.

1.3) Processo Hidrotermal

Nos dias atuais novas técnicas vêm sendo estudadas para o processamento de materiais buscando novas morfologias que possam de algum modo melhorarem as propriedades físicas e químicas desses materiais para serem aplicados em novas tecnologias.

Em particular os molibdatos são geralmente sintetizados pelo método convencional de reações do estado sólido (método mecanoquímico ou mistura de óxidos) [12]. Todos os métodos relacionados à preparação desses materiais

requerem altas temperaturas e difíceis condições de reação como a técnica Czochralski [25], cristalização por fluxo [54], e cristalização espontânea [55].

Também, esses métodos exigem em geral equipamentos caros e sofisticados, o que torna caro sua obtenção devido o alto consumo de energia elétrica [56]. Por isso novos métodos de síntese foram desenvolvidos para minimizar esse problema tais como: i) eletroquímicos e químicos simples, são métodos em que é possível a formação de materiais tanto na micro ou nano escala com diferentes morfologias [10,57] ii) métodos eletroquímico e químico, incluindo célula eletroquímica, [58,59] dissolução eletroquímica, [33] crescimento eletroquímico, [60] reação em solução assistida por rotação de bola, [61,62] complexo de citrato [63,64] complexo polimerizado [66-67,7] e processo por solução química [68]. Entretanto em alguns destes métodos ainda são verificados sérios inconvenientes incluindo principalmente: a formação de uma grande quantidade de resíduos orgânicos, distribuição do tamanho das partículas polidispersas e uma morfologia descontrolada. Uma possível alternativa para a redução destes fatores pode ser o uso de métodos de processamento hidrotermal. O hidrotermal convencional é um método eficiente de baixa temperatura que permite formação de pós com alto grau de cristalinidade e com fácil dispersão em meio aquoso [69]. Em contrapartida, o principal inconveniente desta técnica é a lenta reação cinética, em qualquer temperatura de processamento utilizada. [70]

Nos anos 1990, Komarneni *et al.* [71-73] combinou a radiação de microondas com o sistema hidrotermal para sintetizar diversos pós cerâmicos. Conseqüentemente, o desenvolvimento desta nova rota sintética permitiu a formação de molibdatos com diferentes morfologias e propriedades ópticas interessantes [74-77]. Em geral os efeitos específicos promovidos pela radiação

microondas é capaz de favorecer as reações químicas que poderiam não acontecer em sistemas de aquecimento convencionais. Estes efeitos resultam do acoplamento direto do material com as microondas, independente da temperatura de reação. Portanto o método de síntese assistido por microondas é geralmente rápida, limpa e mais econômica do que as convencionais. Em particular, o sistema hidrotermal assistido por microondas tem recebido uma especial atenção devido a interessantes vantagens que são: (a) rápido aquecimento e tratamento do controle de temperatura, podendo assim ter uma economia de tempo e energia, (b) aumentar a taxa de reação para uma ou duas ordens de magnitude, (c) formação de novas fases e (d) uma seletiva cristalização.

A utilização da energia de microondas no método do complexo de citrato e no método solvotermal permitiu acelerar o processo de reação na formação de molibdatos com estrutura tipo scheelita. [13,77]. No caso do processo hidrotermal com microondas a alta radiação eletromagnética interage permanente com a fase líquida desencadeando um rápido aquecimento a partir da rotação molecular. Também, os dipolos permanentes ou induzidos da fase dispersa causam um rápido aquecimento das partículas. Isto resultando em um superaquecimento localizado, por esse mecanismo, ocorre o acoplamento entre os reagentes envolvidos na reação química, os quais resultam na formação dos produtos [11]. A Figura 5 ilustra o processo.

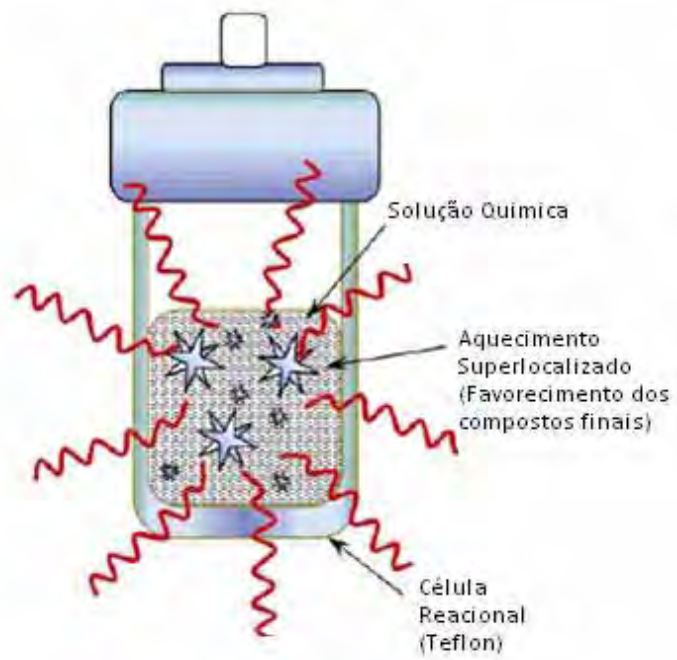


Figura 5: Processo hidrotérmico, representando as ondas eletromagnéticas interagindo com a solução química.

2. Objetivos

- Sintetizar o molibdato de bário por coprecipitação e processá-lo em diferentes tempos em hidrotermal assistido por irradiação de microondas.
- Analisar a estrutura do material por: difração de raio-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de ultravioleta-visível e espectroscopia na região do infravermelho.
- Análise das propriedades fotoluminescentes para as diferentes condições de processamento empregadas.
- Analisar sua microestrutura por intermédio de ensaios de microscopia eletrônica de varredura utilizando microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo e microscopia eletrônica de transmissão.

3. Materiais e Métodos

3.1) Síntese dos pós de Molibdatos de Bário

Os pós de molibdatos de bário (BaMoO_4) foram processados no sistema hidrotermal microondas (MH) em presença de polietileno glicol (PEG). O procedimento experimental foi executado como descrito: 5×10^{-3} mol de ácido molibdico H_2MoO_4 [85% de pureza, Aldrich], 5×10^{-3} mol de nitrato de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [99,9% de pureza, Aldrich] e 0,1g de PEG (M_w 200) [99,9% de pureza, Aldrich], foram dissolvidos em 80 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para 11 com a adição de 5 mL de Hidróxido de Amônio NH_4OH (30% de NH_3 , Synnht). Na seqüência a solução aquosa foi agitada por 30 min em ultrasom em temperatura ambiente. Depois da reação de coprecipitação, a solução foi transferida para dentro da célula de hidrotermalização de teflon, que lacrada foi colocada dentro sistema hidrotermal microondas (2,45 GHz com potência máxima de 800 W) processados em temperatura de 140 °C por 0,5, 1, 2, 5 h. A taxa de aquecimento foi fixada em 25 °C por minuto e a pressão interna na célula em 3,92 bar. Ao final do processo a célula foi deixada para esfriar em temperatura ambiente. As soluções obtidas foram lavadas várias vezes com água deionizada para neutralizar a solução pH (≈ 7). Os precipitados foram retirados e secos em placa de aquecimento a 70 °C por algumas horas. O procedimento é ilustrado na Figura 6 a seguir:

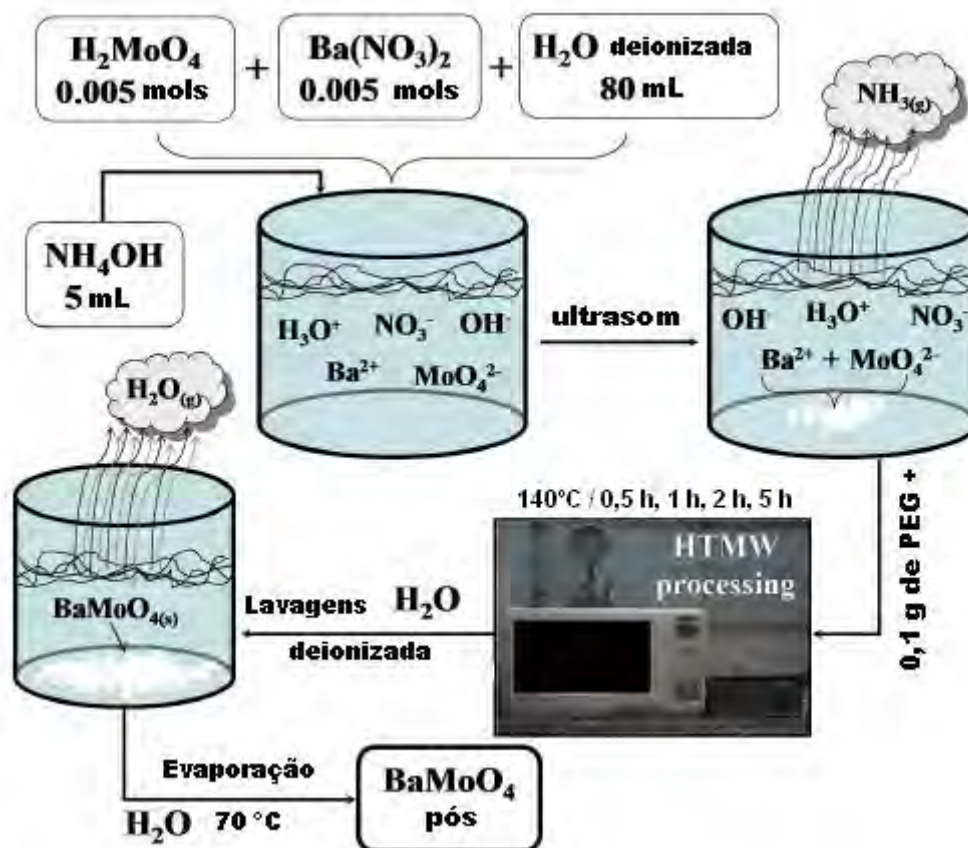


Figura 6: Ilustração do procedimento experimental para a formação dos pós de BaMoO_4 .

3.2) Hidrotermal Microondas (MH)

O sistema hidrotermal microondas utilizado no trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de microondas doméstico (LG modelo MS-74MLA – 2,45 GHz, 800 W) para garantir um melhor controle e desempenho do sistema durante as sínteses, o seu painel de controle foi desativado e para o funcionamento do magnéton um controlador externo de temperatura foi acoplado. Todas as partes metálicas deste equipamento foram devidamente aterradas, para não ocorrer a formação de arcos voltaicos prejudicando o equipamento.

A célula de hidrotermalização é constituída por: Válvula de segurança, manômetro e célula reacional. A válvula de segurança é responsável por manter a

segurança tanto do equipamento quanto a de quem opera. O manômetro tem a finalidade de fornecer o valor da pressão interna dentro da célula de hidrotermalização, sendo toda ela feita de aço inoxidável. E por fim a célula reacional, que é feita de teflon por causa de suas propriedades físicas e químicas que este material pode oferecer. A principal virtude deste material é que uma substância praticamente inerte, não reage com outras substâncias químicas exceto em situações muito especiais. Isto se deve basicamente a proteção dos átomos de flúor sobre a cadeia carbônica. Esta carência de reatividade permite que sua toxicidade seja praticamente nula sendo, também, o material com o mais baixo coeficiente de atrito conhecido. Outra qualidade característica é sua impermeabilidade mantendo, portanto, suas qualidades em ambientes úmidos [78]. Outras características é a de suportar temperatura acima de 300 °C, ser um isolante térmico e possuir baixa perda dielétrica (aproximadamente $3,0 \times 10^{-4}$) sendo que essa última o faz transparente a ação de microondas.

A pressão interna na célula de hidrotermalização vai depender das condições de temperatura de processamento e da pressão de vapor dos reagentes que estão participando da reação química. Deste modo não é permitido nesse tipo de equipamento qualquer controle sobre a pressão interna, mas apenas sobre as variáveis físicas de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de processamento.

O esquema do reator de microondas está ilustrado na Figura 7:

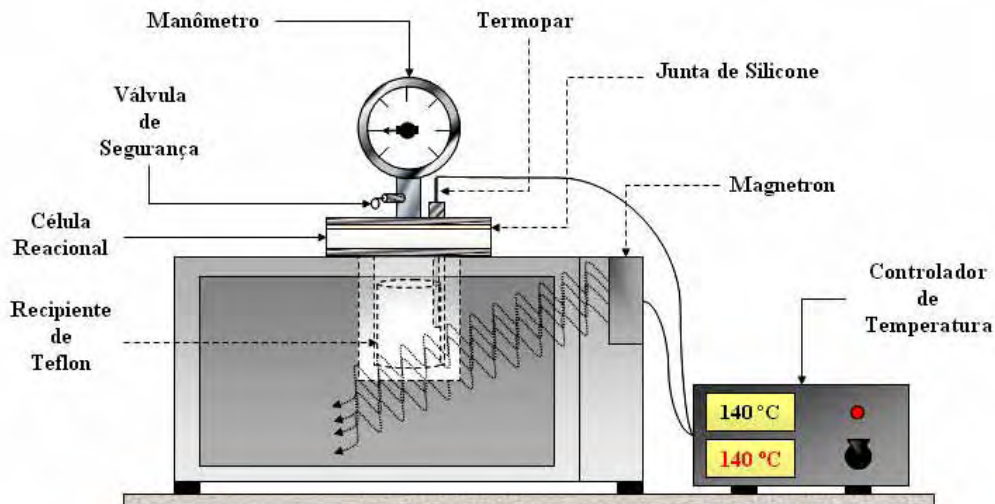


Figura 7: Representação esquemática de um modelo de célula hidrotermal acoplada a um sistema de processamentos por hidrotermal-microondas.

3.3) Caracterização dos pós de molibdato de bário

3.3.1) Difração de raios X

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X (DRX) é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais, permitindo acompanhar a evolução das fases e possibilitando a determinação de sua estrutura cristalina. As medidas de raios-X foram realizadas através de um difratômetro de marca Rigaku PC-Max2500. O equipamento foi operado sob as condições de 40kV e 150mA. A radiação utilizada para as medidas foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $0,02^\circ/\text{min}$ para intervalo de 2θ de 5 a 75° . Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do material estudado.

3.3.2) Parâmetros de rede

Para determinar os parâmetros de rede dos pós de BaMoO₄ será utilizado o programa UnitCell-97 [79]. Baseado no método dos mínimos quadrados, este programa permite estimar os parâmetros de rede e o volume de uma célula unitária a partir dos dados obtidos por DRX, como, tipo de simetria do retículo cristalino, posição dos picos de difração em 2θ e valores de planos de hkl .

3.3.3) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível por moléculas. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais [80]. Os espectros de Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento FT-Raman Bruker-RFS 100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm e potência nominal de 55 mW como fonte de excitação.

3.3.4) Absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica de Absorção na Região do Infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação

eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula [80].

Para obter as caracterizações na região do infravermelho do pós, os mesmos são triturados em almofariz de Ágata para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco que será utilizado como padrão. O equipamento a ser utilizado para obtenção dos espectros será um Bruker modelo Equinox programado em modo de transmitância. O porta amostra a ser utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection).

3.3.5) Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian Cary, modelo 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. O óxido de magnésio (MgO) será adotado como material de referência. A partir dos resultados obtidos dos espectros de refletância dos pós de molibdato de bário foi possível estimar o valor de energia do “band gap” óptico desses materiais.

3.3.6) Cálculo do “band gap” óptico

O “band gap” (E_g) foi calculado pelo método de Tauc [81]. Nesse método E_g está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e tem sido largamente

empregado no estudo de novos compostos. A equação para o cálculo esta logo abaixo:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^{1/2}, \quad (3.1)$$

Em que h é a constante de plank, ν é a freqüência, α é a absorbância e E_g é a energia do “band gap” óptico

3.3.7) Determinação das características morfológicas e microestrutura

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e a morfologia são dois fatores de grande relevância que podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físicas deles próprios. Em relação a sua morfologia podemos incluir o tamanho dos grãos e a forma das estruturas formadas. Visando estimar com precisão a microestrutura obtida dos pós de molibdato de bário, suas características morfológicas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35. Foi também utilizada a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET - Philips, modelo CM 200, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X e com aceleração dos elétrons em até 200 KV).

3.3.8) Fotoluminescência (FL)

A técnica de Fotoluminescência é utilizada para analisar a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excitá-la com feixe de luz

monocromático, geralmente um laser. Com o uso dessa técnica obtemos informações sobre níveis eletrônicos e sobre a qualidade cristalina da amostra.

Ela apresenta também uma alta sensibilidade que resulta do fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano podem responder a um pequeno número de fótons.

Experimentalmente, os espectros de fotoluminescência foram obtidos a temperatura ambiente, no espectrofotômetro JOBIN-YVON U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs refrigerado, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio utilizando um comprimento de onda de 350 nm (2,54 eV) e 488 nm (3,54 eV).

4. Resultados e Discussão

4.1) Difração de raios X

O estudo do molibdato de bário (BaMoO_4) pela técnica de difração de raios X possibilitou acompanhar a formação de fases e cristalização do composto de acordo com o tempo de temperatura de processamento do sistema hidrotermal com microondas (MH) que foi de 140 °C pelos diferentes tempos 0,5h; 1h; 2h; e 5 h respectivamente.

A Figura 8 ilustra a difração de raios -x para os pós de BaMoO_4 processados em MH para diferentes tempos e a temperatura de 140 °C. Figura 9(a) mostra os valores de parâmetro de rede em função do tempo de processamento.

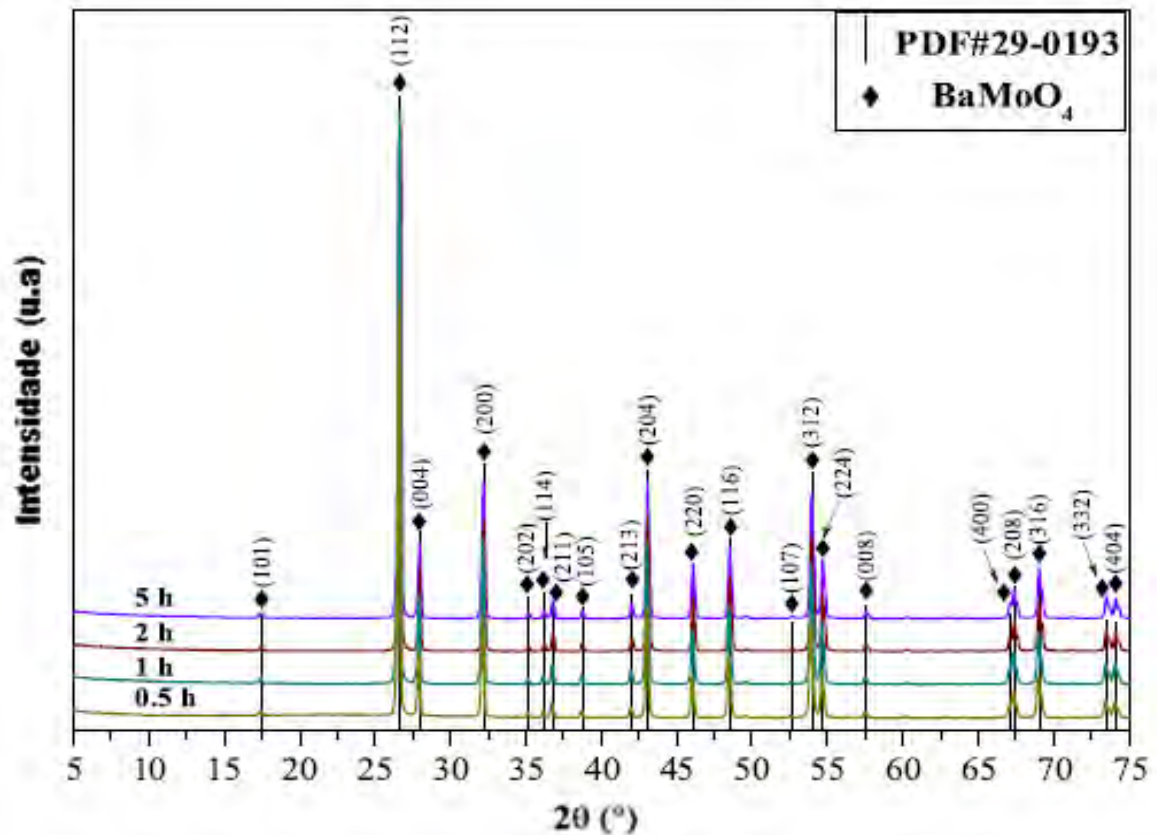


Figura 8: Difração de raios X de BaMoO_4 processado em MH a 140 °C por diferentes tempos. As linhas verticais mostram a posição e relativa intensidade do cartão cristalográfico JCPDS nº 29-0193.

O difratograma de raios X padrão nos revela que todos os pós de BaMoO₄ podem ser indexados como tetragonal tipo scheelita caracterizado pelo grupo espacial $I4_1/a$ (nº 88) e grupo pontual C_{4h} ⁶, estando de acordo com o respectivo “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) cartão nº. 29-0193 [82]. Os fortes e intensos picos de difração indicam que o BaMoO₄ é cristalino e estruturalmente ordenado a longa distância. Este resultado mostra que o sistema MH promove a formação de pós de BaMoO₄ cristalinos usando um baixo tratamento térmico e reduz o tempo de processamento comparado aos métodos convencionais [25,67,83,84]. Os parâmetros de rede experimentais foram calculados usando o método dos mínimos quadrados, e os resultados obtidos estão na Tabela 1:

Tabela 1: Valores de parâmetros de rede dos pós BaMoO₄ processados em MH por 140 °C em diferentes tempos.

Método	Temperatura (°C)	Tempo (h)	a = b parâmetro de rede (Å)	c parâmetro de rede (Å)
MH	140	0,5	5,570	12,789
MH	140	1	5,570	12,787
MH	140	2	5,569	12,788
MH	140	5	5,570	12,787
JCPDS	nº 29-0193		5,5802	12,821

MH = Método Hidrotermal por Microondas;

Como podemos notar na tabela 1 os parâmetros de rede dos pós de BaMoO₄ estão em acordo com os reportados no cartão JCPDS. Os pequenos desvios nos valores dos parâmetros podem ser atribuídos ao efeito da radiação microondas durante o processo MH. A radiação interage com o dipolo permanente do líquido (nesse caso a água), iniciando um rápido aquecimento resultado da rotação molecular, que por fim resulta em vibrações nas partículas carregadas [11,85]. O

rápido aquecimento promovido por essas vibrações contribuem para um aumento no processo de cristalização do BaMoO₄. Provavelmente este mecanismo possa ser responsável pelo aumento de distorções e/ou tensões na estrutura tipo scheelita. Deste modo os parâmetros de rede não são linearmente dependentes do tempo de processamento.

4.2) Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para avaliar informações estruturais de matérias, tais como, composição e evolução de fases, em função das impurezas e tratamentos térmicos, entre outras.

De acordo com Basiev *et al.*, [25] a célula primitiva do cristal scheelita tem simetria C_{4h}⁶ a temperatura ambiente e inclui uma unidade da fórmula AMoO₄. Uma peculiaridade da estrutura scheelita é o grupo iônico molecular (MoO₄)²⁻ com fortes ligações covalentes M-O. Devido à fraca interação entre o grupo iônico e o cátion A²⁺ os modos de vibração observados no espectro Raman da estrutura scheelita como no caso do BaMoO₄ para o pode ser dividido em dois grupos, externo e interno. No primeiro as vibrações externas ou fônons de rede correspondem ao movimento dos cátions de bário (Ba²⁺) e a rígida unidade molecular. No segundo as vibrações internas correspondem as oscilações dentro do grupo molecular do molibdato (MoO₄)²⁻ com centro de massa imóvel. No espaço livre, o (MoO₄)²⁻ tetraédrico possui um ponto de simetria cúbico T_d [86] com sua vibração sendo composta por quatro modos internos denotados por [$\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E_1)$, $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$], mais um modo de rotação livre $\nu_{fr}(F_1)$ e um modo de translação (F₂).

Cálculos da teoria de grupo apresentam 26 diferentes vibrações para o BaMoO₄ podendo ser calculado pela equação 4.1 [87,88] :

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u , \quad (4.1)$$

Onde todas as vibrações (A_g , B_g e E_g) são ativas no Raman, A e B são modos não degenerativos e os modos E são duplamente degenerativos, enquanto os modos excedentes $4A_u$ e $4E_u$ podem ser registrados somente no espectro de infravermelho. As três vibrações B_u são modos silenciosos. A equação 4.1 ainda inclui as vibrações acústicas, uma A_u e outra E_u . Deste modo é de se esperar 13 centros ativos no modo Raman para o $BaMoO_4$, presente na equação 4.2 [88,89] :

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g , \quad (4.2)$$

A Figura 9 ilustra o espectro de Raman obtido entre 50 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} para os pós de $BaMoO_4$ processados em MH a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos. Para uma melhor visualização do espectro Raman a Figura 10 ilustra o espectro de 300 cm^{-1} a 380 cm^{-1} . A Figura 11 ilustra os modos ativos calculados e observados.

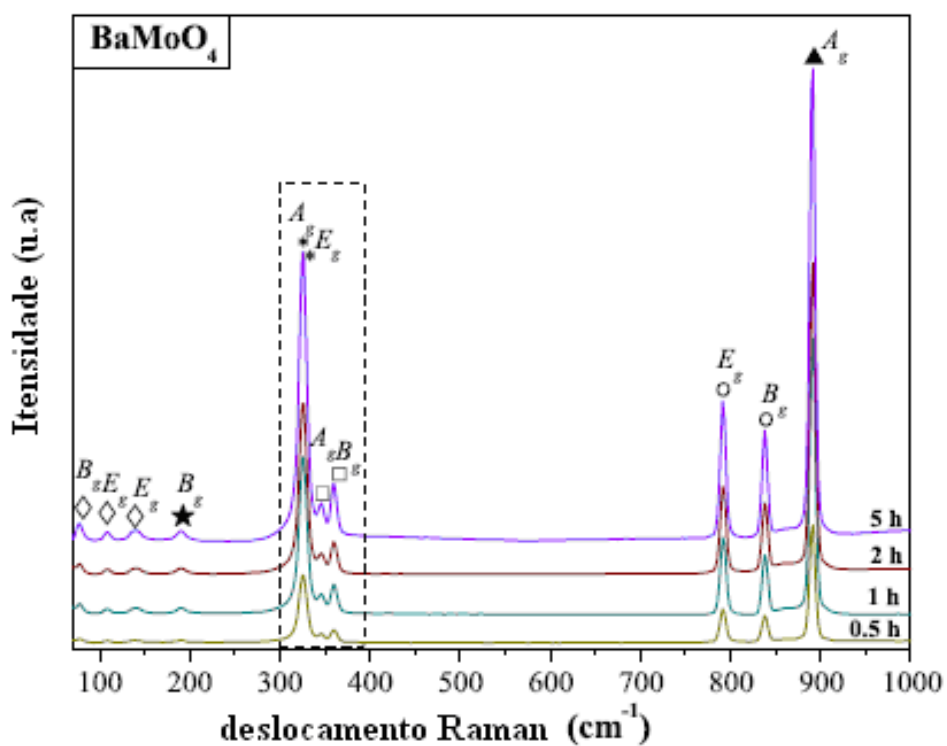


Figura 9: Espectros Raman obtidos pela ordem de: 50 cm⁻¹ a 1000 cm⁻¹ para os pós de BaMoO₄ processados em MH a 140 °C por diferentes tempos.

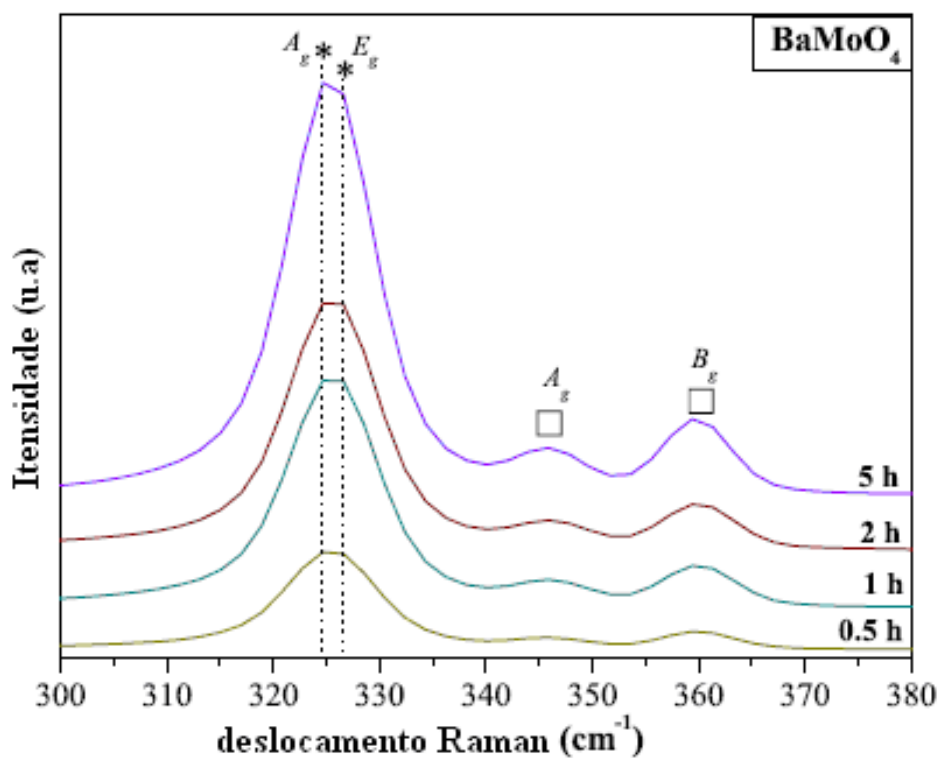


Figura 10: Ampliação na ordem de 300 cm⁻¹ a 380 cm⁻¹ para os pós de BaMoO₄ processados em MH a 140 °C por diferentes tempos.

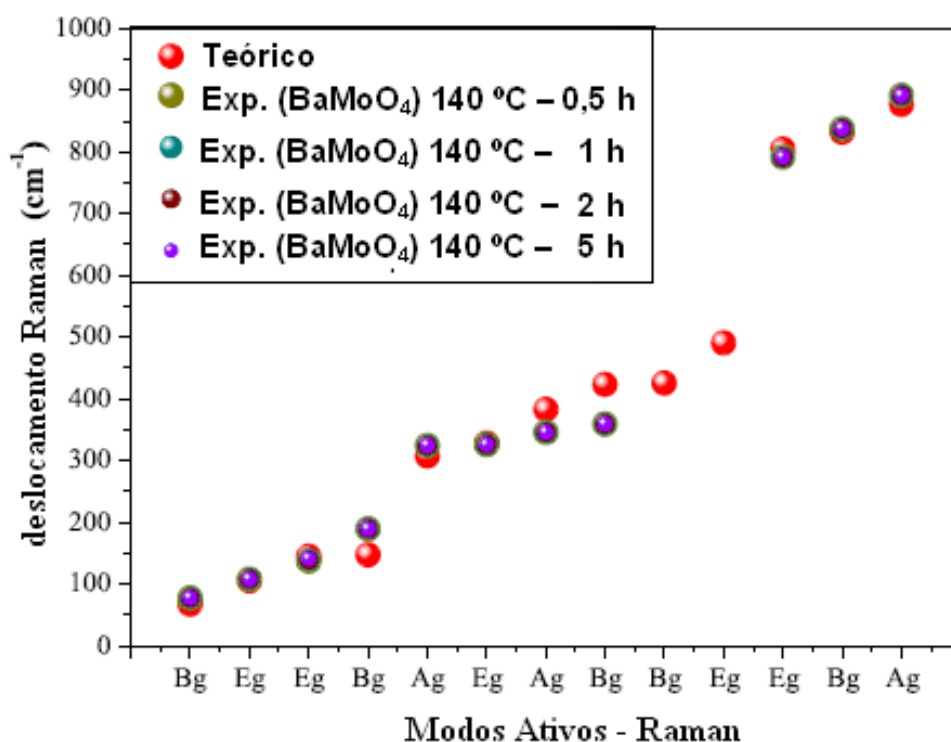


Figura 11: Ilustração dos modos ativos do espectro Raman teórico e experimental para os pós de BaMoO₄ processados em MH a 140 °C por diferentes tempos.

Os fortes e intensos modos vibracionais no espectro Raman indicam uma forte interação entre os íons, que se encontram a partir do estiramento a pequena distorção na ligação metal-oxigênio dentro dos grupos aniônicos. [90,91] Foram observados 11 modos ativos no espectro Raman, sendo que dois deles por possuir uma intensidade muito baixa não puderam ser detectados, contudo estes modos ativos observados estão de acordo com os reportados na literatura e com os calculados teoricamente (Figura 10 (c)) [25, 67, 77, 92]. Conforme a literatura [66,67] o espectro Raman é capaz de prever o grau de ordem-desordem estrutural a curta distância dos materiais. Deste modo os bens definidos modos ativos do espectro Raman dos pós de BaMoO₄ processados por MH indicam que são cristalinos e possuem ordenação a curta distancia (Figura 10 (a-b)).

A Tabela 2 mostra uma comparação entre as posições relativas dos modos ativos observados entre o experimental e o calculado para os pós de BaMoO₄ obtidos experimentalmente e reportados na literatura.

Tabela 2: resultados comparativos entre o teórico/experimental dos modos ativos do BaMoO₄ obtidos nesse trabalho e os reportados na literatura.

T	t	B_g ◇	E_g ◇	E_g ◇	B_g ■	A_g *	E_g *	A_g □	B_g □	B_g	E_g	E_g ○	B_g ○	A_g ▲
(°C)	(h)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
140	0.5	77.81	108.66	137.59	189.65	324.66	326.59	345.87	359.37	-	-	791.36	837.65	891.65
140	1	77.81	108.66	139.6	189.66	324.66	326.59	345.87	359.37	-	-	791.37	837.65	891.65
140	2	77.82	108.67	139.52	189.66	324.66	326.60	345.88	359.38	-	-	791.37	837.657	891.66
140	5	77.82	108.68	141.45	189.67	324.67	326.60	345.88	359.38	-	-	791.38	837.661	891.67
Teórico		67.84	105.62	145.48	147.68	307.66	328.82	383.36	423.35	426.07	490.75	804.24	832.13	877.07
700 ^x	2	78	107	-	141	325	326	-	-	346	359	791	838	891
165 ^y	0.25	-	-	-	188	-	320	355	-	-	-	766	818	872
1200 ^z	40	76	74	110	137	188	324	324	345	-	358	791	837	892
25 ^w	-	-	-	107	133	187	323	323	348	-	361	789	835	888

T = temperatura; t = tempo; ^x = [67]; ^y = [77]; ^z = [25] and ^w = [92].

Atribuições modos: ◇ e ■: modos externos MoO₄²⁻ e Ba²⁺; * e □: $\nu_{FR}(F_1)$ rotação livre; ○; modo de distorção do tetraédrico; ▲; modo de vibração da rede.

Uma análise mais detalhada dos resultados reportados na Tabela 2 mostra que os valores experimentais estão de acordo com os valores teóricos. Entretanto, as pequenas variações podem ser associadas aos métodos de preparação, pelo tamanho dos cristais, morfologia e a força de interação entre os íons e o grau de ordem-desordem estrutural.

4.3) Espectroscopia de Infravermelho

A figura 12 mostra o espectro de infravermelho localizado entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} para os pós BaMoO_4 processados em MH a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.

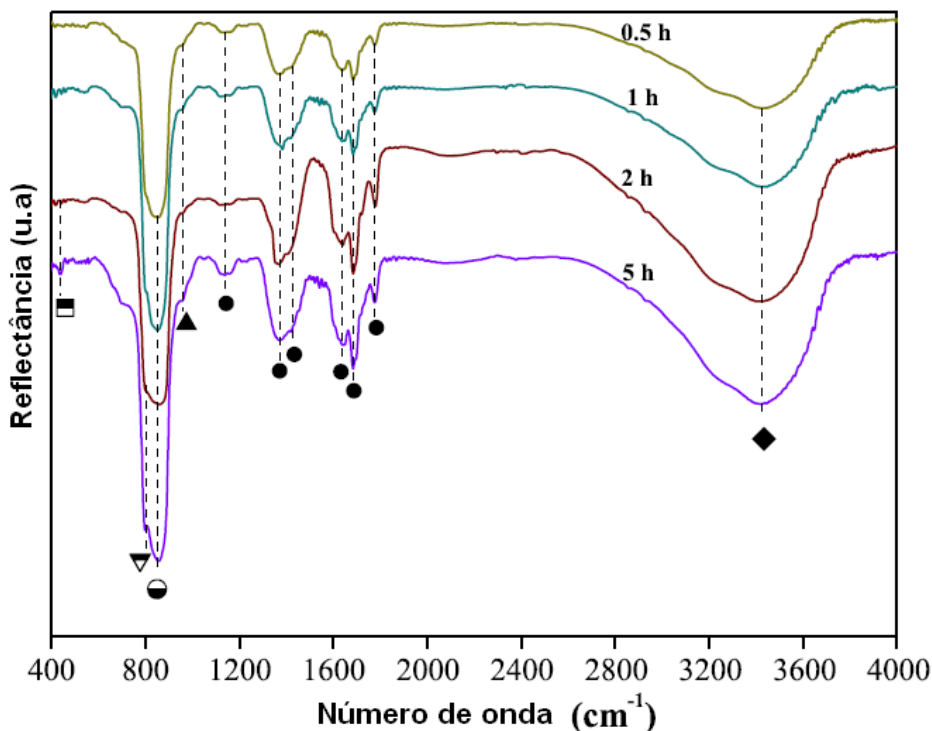


Figura 12: espectro de infravermelho para os pós de BaMoO_4 obtidos em diferentes tempo entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

De acordo com Thongtem *at al.*, [74,75] $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$ são modo ativos na região infravermelho decorrentes de seus estiramentos e torções respectivamente. Na figura 12 a larga banda de absorção situada em 850 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento $\nu_3(F_2)$. Este modo é relacionado ao estiramento anti simétrico Mo-O do grupo tetraédrico (MoO_4), [74,93] enquanto que a fraca banda de absorção observada em $439,7\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de estiramento entre as ligações de Mo-O. [74,75] Estas duas bandas são características dos molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita, e estão de acordo com o que está reportado na literatura e cálculos teóricos [7,66]. Além disso, também foram verificadas outras bandas de

absorção causadas pela presença de CO₂ e água decorrente da atmosfera e resíduos de compostos orgânicos, nesse caso especificamente (PEG). A pequena banda detectada em 924.89 cm⁻¹ é devida ao modo de estiramento do ν(OCO) [7]. As bandas verificadas entre 2348 cm⁻¹ a 1555 cm⁻¹ podem ser associadas ao modo de estiramento ν(OCO). A ampla banda de absorção observada a 3399.17 cm⁻¹ correspondem as vibrações do estiramento da água absorvida.

A Tabela 3 apresenta os cálculos experimentais e teóricos dos modos ativos de infravermelho para os pós BaMoO₄.

Tabela 3: Modos ativos de infravermelho experimentais e teóricos para os pós de BaMoO₄ processados por MH em diferentes temperaturas.

T (°C)	t (h)	E_{ν} ■ cm ⁻¹	A_{ν} ▼ cm ⁻¹	A_{ν} ● cm ⁻¹	ν(OCO) ▲ cm ⁻¹	ν(CO) ● cm ⁻¹	ν(CO) ● cm ⁻¹	ν(CO) ● cm ⁻¹	ν(CO) ● cm ⁻¹	ν(CO) ● cm ⁻¹	ν(CO) ● cm ⁻¹	ν(OH) ◆ cm ⁻¹
140	0.5	—	—	846.7	958.7	1140.2	1367.5	1423.4	1635.6	1685.7	1776.4	3437.1
140	1	—	—	848.5	956.6	1137.7	1382.9	1419.6	1639.5	1685.7	1776.4	3435.2
140	2		798.5	848.6	959.8	1137.9	1367.5	1423.4	1637.5	1683.8	1780.2	3421.6
140	5	439.7	798.5	850.4	960.5	1141.8	1317.4	1425.4	1641.4	1683.8	1776.4	3427.4
Teórico		445.9	784.45	821.2	—	—	—	—	—	—	—	—

T = temperatura; t = tempo.

Nesta tabela podemos observar que os valores teóricos calculados estão em acordo com os experimentais para os modos ativos do infravermelho.

4.4) Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível

Foram realizadas medidas de espectroscopia de UV – Visível no modo de refletância Difusa para determinar o “gap” dos pós de BaMoO₄ em função do tratamento térmico e da intensidade de emissão fotoluminescente. Os dados de refletância foram convertidos para absorbância, obtendo-se então um gráfico de absorbância versus energia (eV). O band gap óptico (E_{gap}) foi estimado pelo método de Wood e Tauc [81] que de acordo com os autores o band gap óptico é associado com a absorbância e a energia do fóton. Neste caso os valores (E_{gap}) para os pós de BaMoO₄ foram calculados extrapolando a região linear da curva.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 13 (a-d) e listados na tabela 4. Nesta Tabela foi feita uma comparação entre os valores do E_{gap} obtidos nesse trabalho com os reportados na literatura por diferentes métodos.

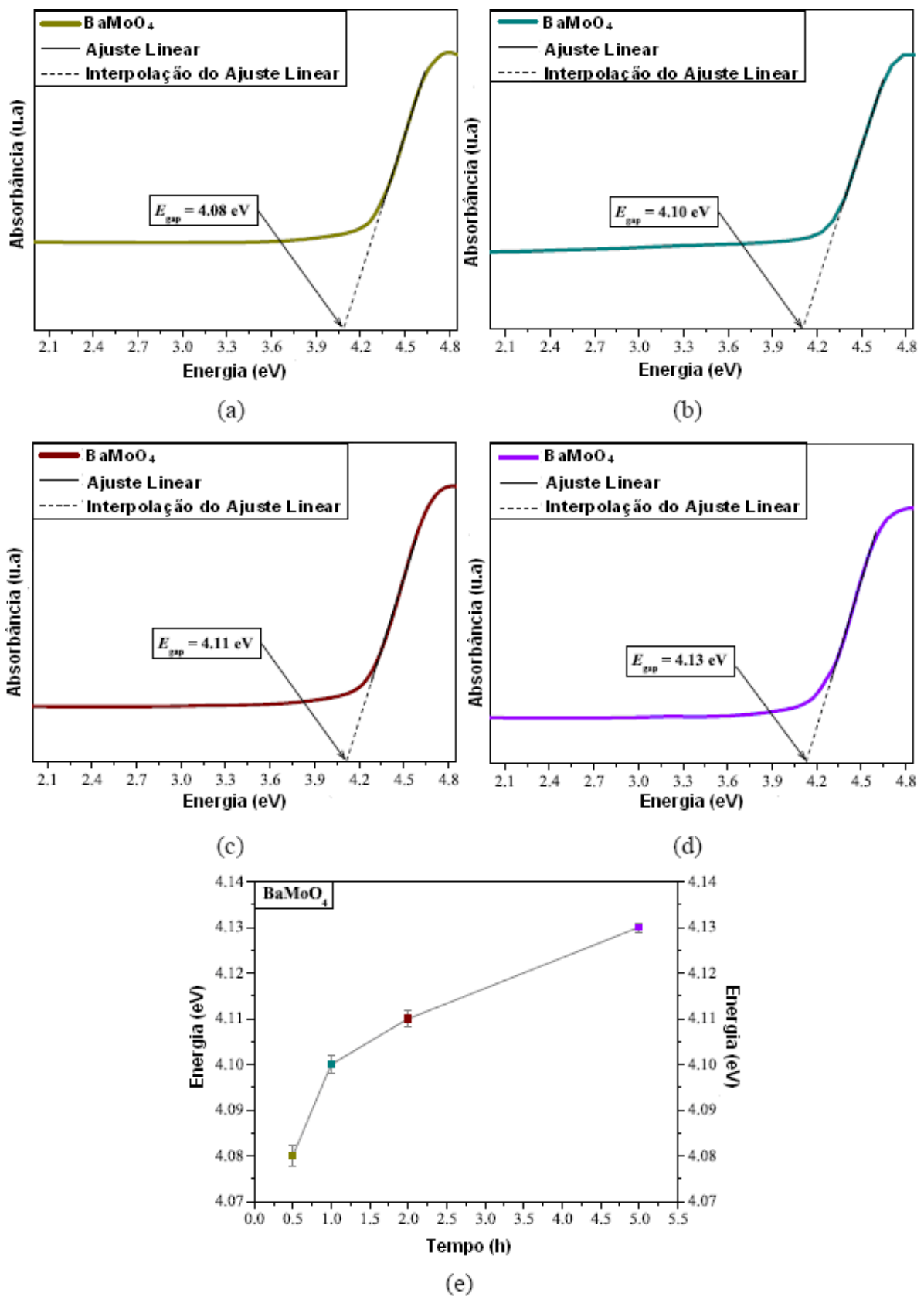


Figura 13: Espectro de absorvância no UV – visível para os pós de BaMoO₄ processados em MH a 140 °C por diferentes tempos: (a) 0,5 h; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 5 h. (e) Valores de band gap óptico em função do tempo.

Tabela 4: Resultados comparativos entre a energia do band gap óptico obtido nesse trabalho.

Metódo	Forma	Temperatura (°C)	Tempo (h)	E_{gap} (eV)	Ref []
MS	pó	550	12	4.30	[39]
CP	filme	200	4	4.73	[7]
CP	filme	200	16	4.82	[7]
CP	filme	600	2	4.88	[7]
RSS	pó	1300	12	4.00	[94]
MH	pó	140	0.5	4.08	[X]
MH	pó	140	1	4.10	[X]
MH	pó	140	2	4.11	[X]
MH	pó	140	5	4.13	[X]
Teórico		—	—	4.93	[X]
Teórico		—	—	4.10	[X]

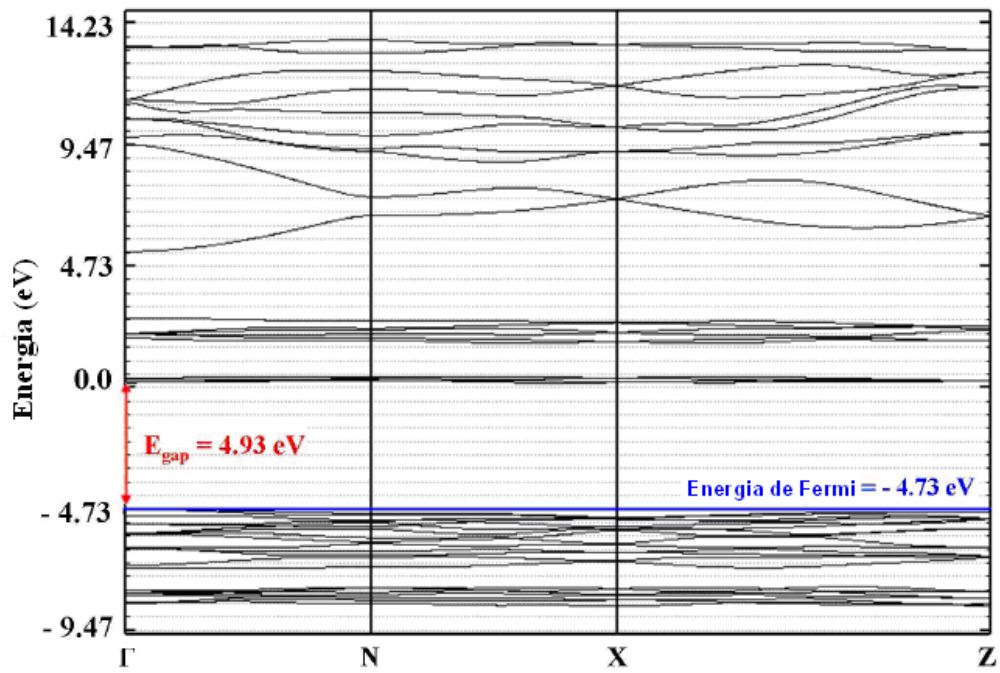
E_{gap} =Energia do Band gap; MS= Molten salt; MCP=Método do Complexo Polimerizado; MRES=Método Reação do Estado Sólido; MMH =Método Microondas com Hidrotermal; Ref=Referência; X =Este Trabalho.

Está bem definido que os valores correspondentes a E_{gap} estão associados a presença de níveis intermediários de energia dentro do band gap dos materiais [7,39,94]. Esses níveis de energia são dependentes do grau de ordem e desordem na sua rede. Então, o aumento da organização estrutural leva a uma redução dos níveis intermediários de energia e conseqüentemente aumenta o valor do E_{gap} devido a propriedade do material. Pode-se dizer ainda que E_{gap} também esta relacionado a outros fatores como método de preparação como a forma do material, por exemplo, um filme ou pó, a morfologia da partícula, o tratamento térmico e o tempo de processamento. Todos esses fatores resultam em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções nas ligações), que são capazes de

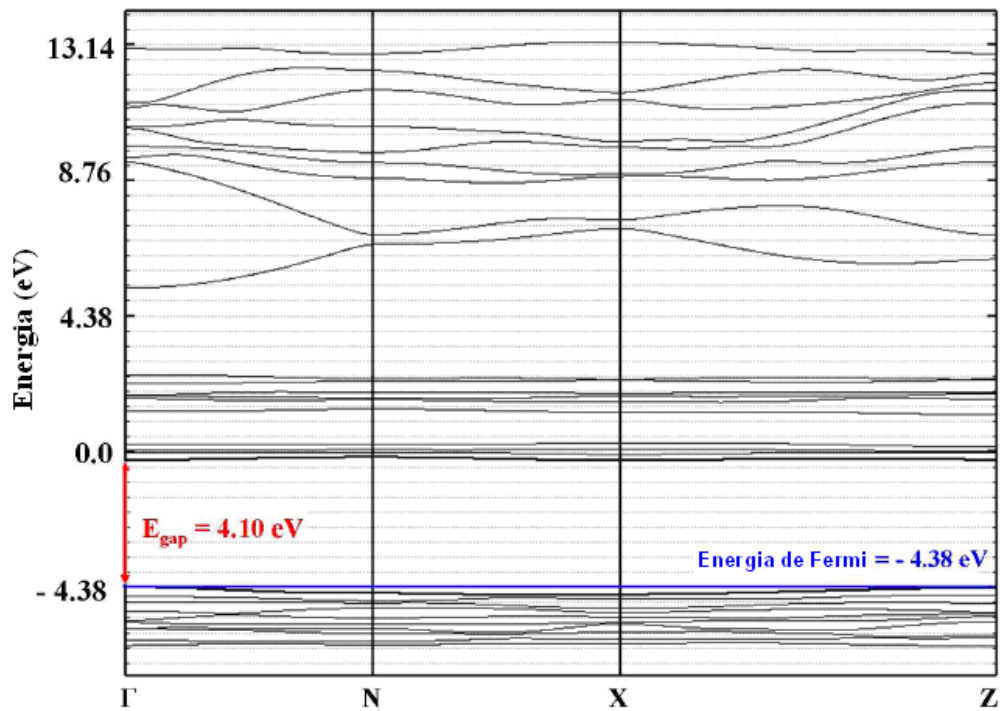
promover a formação de estados intermediários de energia dentro do band gap. Provavelmente as diferenças verificadas na E_{gap} do BaMoO_4 na tabela 4 podem ser associadas a esses fatores. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que os pós de BaMoO_4 são estruturalmente ordenados a longa e a curta distancia, estando de acordo com os DRX e as análises de espectroscopia Raman (Figuras 8 (a e b)), respectivamente. Desse modo dois principais fatores observados devem ser comentados sobre os valores do E_{gap} : i) formação de níveis de energia nos estados intermediários devido a distorções no tetraedro do $[\text{MoO}_4]$ durante o processo MH, provavelmente causado pelo acoplamento entre os átomos de molibdênio com a radiação microondas, [95] ii) Modificações promovidas na morfologia da partícula em consequência dos mecanismos de crescimento devido a formação dos defeitos estruturais por causa das alta taxas de colisão entre as partículas por causa da radiação microondas. [96]

4.4.1) Estrutura de banda, para volume e distorção do BaMoO_4

A Figura 14 (a, b) mostra o cálculo para o volume e distorção da estrutura do BaMoO_4 , onde a Figura 14 (a) ilustra a estrutura mais estável e a Figura 14 (b) para a estrutura com um deslocamento ao longo do eixo z.



(a)



(b)

Figura 14: Cálculo para da energia estrutural da banda para: (a) BaMoO₄ mais estável e (b) defeito.

Acima da banda de valência bem como abaixo da banda de condução é localizado o ponto Γ . A energia calculada de banda direta para o BaMoO₄ foi de 4,93

eV (Figura 14(a)). E o cálculo de estrutura de banda com defeito do BaMoO₄ após o deslocamento de 0,2 Å ao longo do eixo z é ilustrada na Figura 14(b). O “gap” é direto no ponto Γ e foi encontrado em cerca de 4,10 eV. Esses resultados indicam uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais observados para o “band gap” (Figura 13 e Tabela 4). Os átomos de molibdênio considerados formadores de rede tendem a ligar-se com quatro átomos de oxigênio (configuração tetragonal), enquanto os átomos de bário classificados como modificadores de rede com oito oxigênios. Deste modo, os resultados estão em concordância com os cálculos teóricos reportados por Longo *et al.*, [97] em que demonstrou o deslocamento executado nos formadores de rede do molibdato de cálcio causando significantes variações nos valores de E_{gap} . Esse comportamento pode ser associado ao alto número de coordenação dos átomos de cálcio/bário do que os átomos de molibdênio. As oitos ligações com os átomos de oxigênio são capazes de promover mais perturbações causando a formação de vários estados intermediários dentro do “band gap”. Portanto, os formadores de rede resultam na formação de alguns estados intermediários dentro do “band gap” devido à atenuação da perturbação/deslocamento realizado sobre os tetraedros dentro da rede.

4.4.2) Modelos periódicos para o volume e distorção do BaMoO₄

A Figura 15(a) ilustra uma representação esquemática do volume para a célula unitária tetragonal do BaMoO₄, e a Figura 15(b) ilustra a representação esquemática para a célula unitária tetragonal com as distorções do tetraedros.

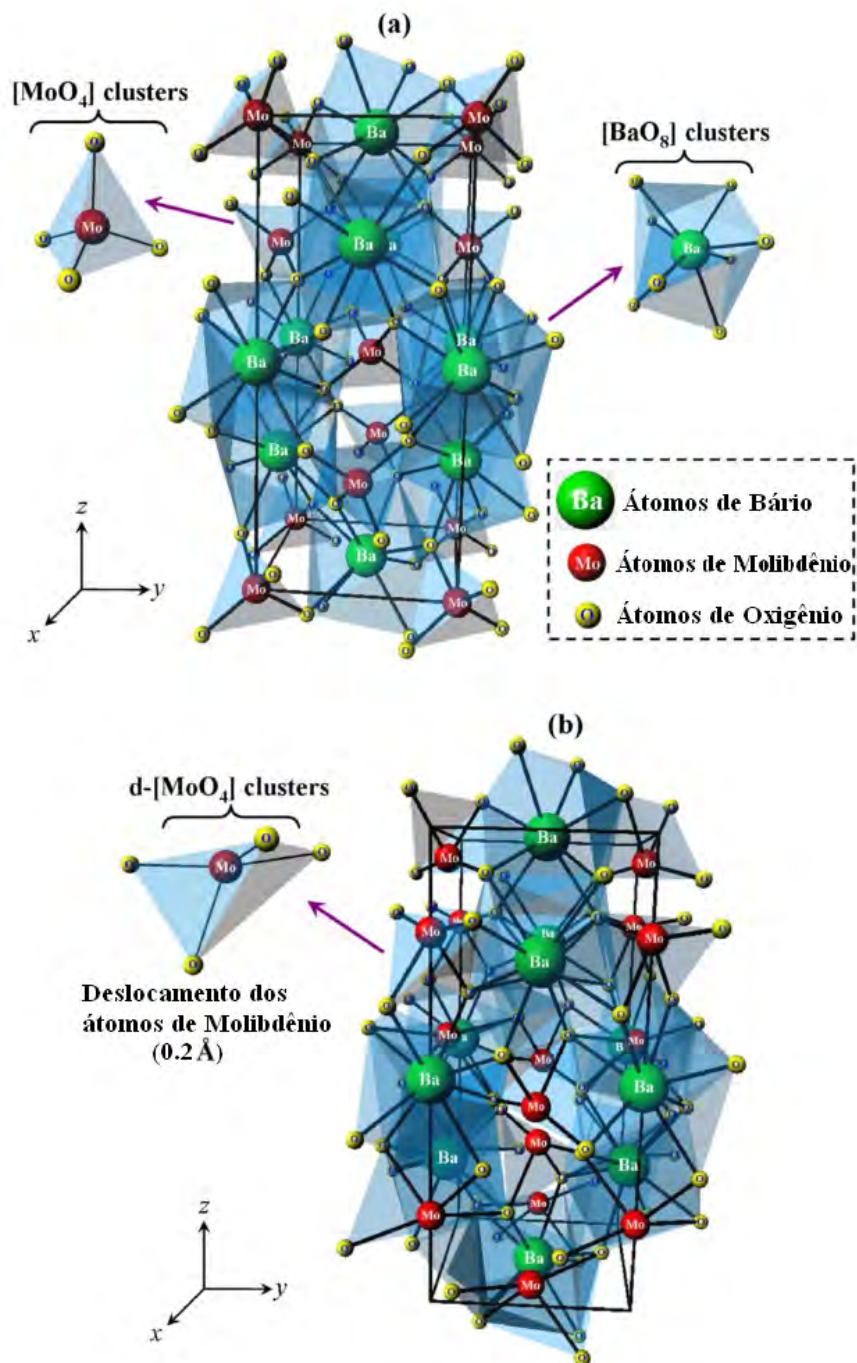


Figura 15: (a) Representação da célula unitária 1 x 1 x 1 do BaMoO₄ : volume BaMoO₄ e (b) deslocamento no eixo z do BaMoO₄.

Nesta figura, a célula unitária com grupo espacial $I4_1/a$ foi modelada usando o programa Java Structure View (versão 1.08) e VRML – View (versão 3.0) [98,99].

A fim de simular o volume do BaMoO₄, empregou-se os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas listadas na Tabela 5 [100,101] para o BaMoO₄, juntamente com distorção dos tetraedros (deslocamento de 0,2 Å nos átomos de Mo ao longo do eixo z).

Tabela 5: Coordenadas atômicas usadas para modelo da célula unitária do BaMoO₄.

Átomos	Lugar	x	y	z
Bário	4b	0	0	0.5
Molibdênio	4a	0	0	0
Oxigênio	16f	0.233	0.14	0.082

Nassif *at al.* mostraram que os átomos de bário coordenado a oito oxigênios foi descrito como cluster de [BaO₈], formando um poliedro tipo icosaedro com uma configuração escalenoedra [102]. Entretanto os átomos de Mo coordenado a quatro oxigênios foi descrito como cluster de [MoO₄], formando um poliedro tipo tetraedro com configuração tetraedra. O “cluster” de [MoO₄] são ligeiramente distorcidos, apresentando ângulos de ligação entre oxigênios de 108.3° e 118.3° (Figura 15(a)). O deslocamento dos átomos de Mo no eixo z causa mais deformações nos tetraedros, promovendo a formação de quatro diferentes ângulos de ligação (Figura 15(b)).

4.4.3) Estados de densidade para a estrutura mais estável e deslocamento na direção Z do BaMoO₄

Para o volume do BaMoO₄ a banda de valência esta associada aos orbitais 2p_x, 2p_y, 2p_z do oxigênio. Eles estão separados pelo “gap” a partir da banda de

condução, que deriva da transição metálica dos orbitais moleculares do molibdênio ($4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$), que são designados como t_{2g} por analogia com o clusters do $[MoO_4]$. Acima dessa banda esta localizada a banda designada como e_g que é associada aos orbitais do molibdênio $4d_x^2 - y^2$ e $4d_z^2$. Para o modelo de distorção do $BaMoO_4$, a banda de valência é praticamente composta de oxigênios dos estados ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) sendo que a principal dependência essencialmente sobre os átomos de oxigênio está sobre os que foram deslocados. A banda de condução é composta de molibdênio dos estados $4d$ com uma divisão aleatória de bandas.

A densidade dos estados (DOS) para o volume e distorção do $BaMoO_4$ são apresentadas na Figura 16(a-c) e Figura 16(d-f) respectivamente.

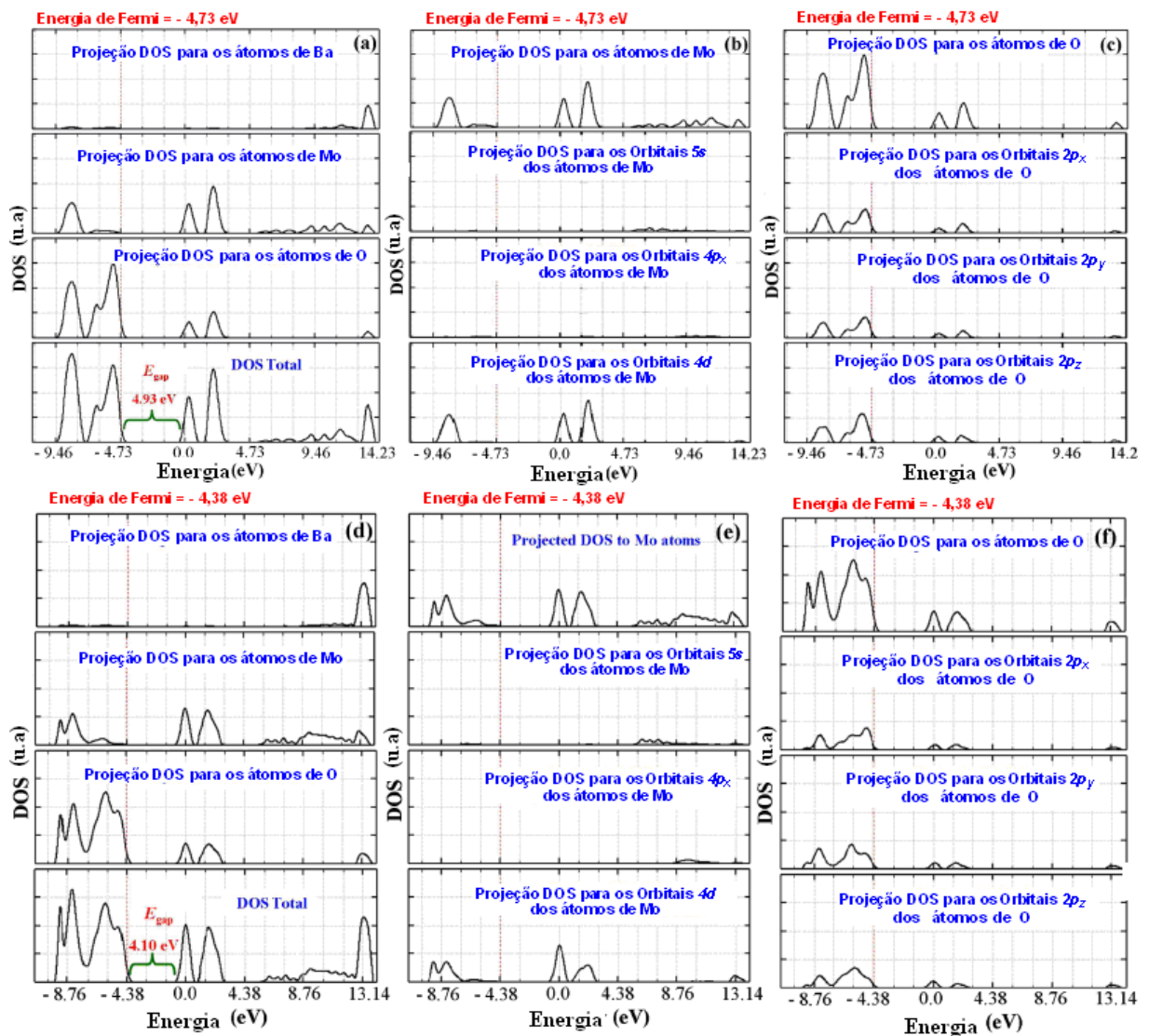


Figura 16: Densidade dos estados (DOS) para: volume (a-c) e distorção (d-f).

Para estrutura mais estável do BaMoO_4 , os estados correspondem aos átomos de bário que são encontrados no intervalo de 10 eV a 14,23 eV. Neste caso, o BaMoO_4 é mais disperso em comparação com o de distorção para a estrutura do BaMoO_4 . Estes níveis são fracamente hibridizados com os níveis do oxigênio (Figura 16(a,d)). As projeções para os átomos de oxigênio e molibdênio revelam estar acima da banda de valência sendo na sua maioria estados não ligantes em relação às ligações Mo-O (Figura 16(a,b)). A forte hibridização covalente entre os estados $2p$ do oxigênio e o $4d$ do molibdênio é claramente visível acima da banda de valência

e próxima a banda de condução, respectivamente. Os níveis de energia intermediários acima da banda de valência são na sua maioria compostos de oxigênios dos estados $2p$ distribuídos equivalentemente em cada átomo de oxigênio. A projeção DOS mostrou que o estado $6s$ para o bário está situado próximo a banda de condução, mas devido sua fraca hibridização com a ligação Mo-O não foi possível sua visualização.

Para a estrutura com defeito do BaMoO_4 , foi possível observar que acima da banda de valência os níveis intermediários de energia são predominantemente compostos por oxigênio do estado $2p$ com novos estados formados acima de 0 eV (Figura 16(d)). Estes novos estados estão concentrados nos oxigênios dos orbitais $2p$ deslocados ou mais afastados dos átomos de molibdênio na rede (Figura 16(e,f)). Os níveis de energia localizados próximos a banda de condução são constituídos de molibdênio do estado $4d$ (Figura 16(e)). Estes novos estados criados próximos a banda de condução são formados pelos orbitais $4d_z^2$ e $4d_x^2 - y^2$ devido ao deslocamento dos átomos de molibdênio na rede (Figura 16(f)). As interações entre os átomos de oxigênio e molibdênio são ilustradas na (Figura 16(d)).

4.5) Fotoluminescência

Nas amostras de BaMoO_4 foram realizadas medidas de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente utilizando o comprimento de onda de excitação de 488 nm e de 350 nm de um laser de íon argônio.

As Figuras 17 e 18 ilustram os espectros de fotoluminescência (FL) para os pós de BaMoO_4 em temperatura ambiente processados no sistema MH por 140 °C

por diferentes tempos usando dois comprimentos de onda para as excitações: (350 nm e 488 nm).

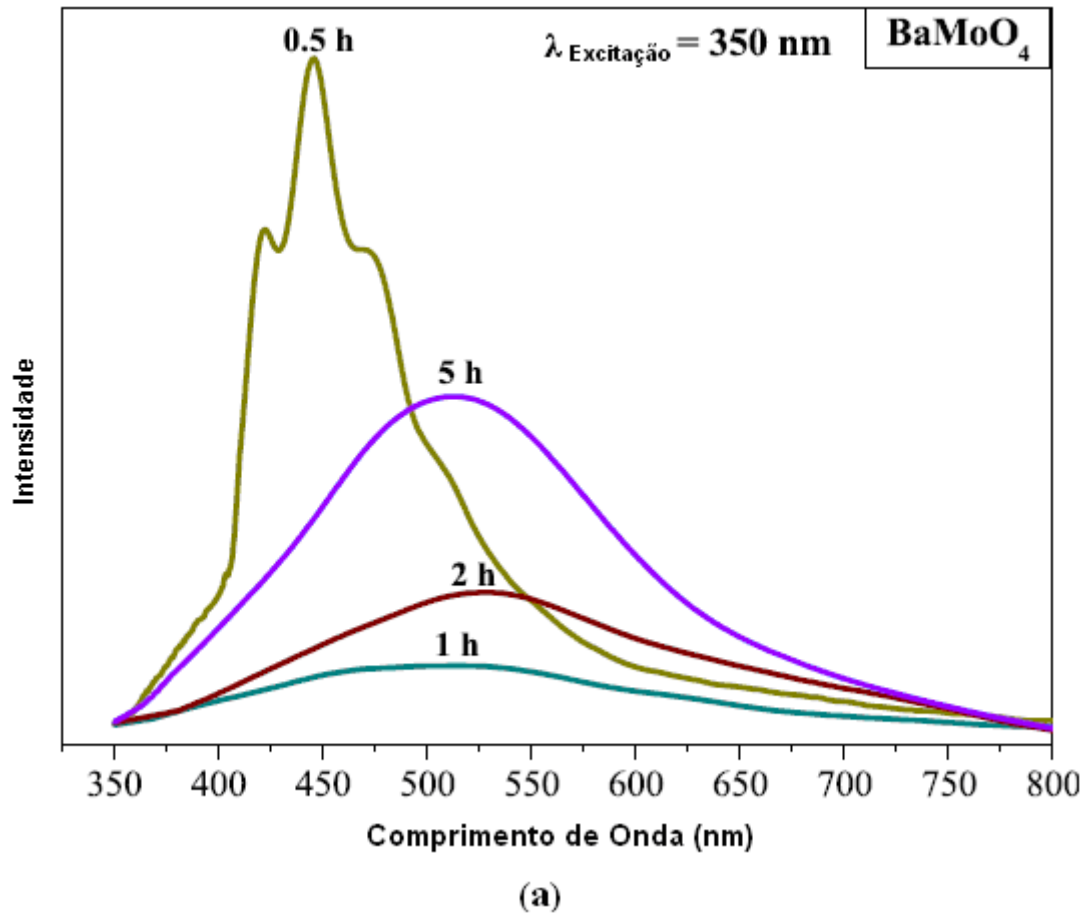
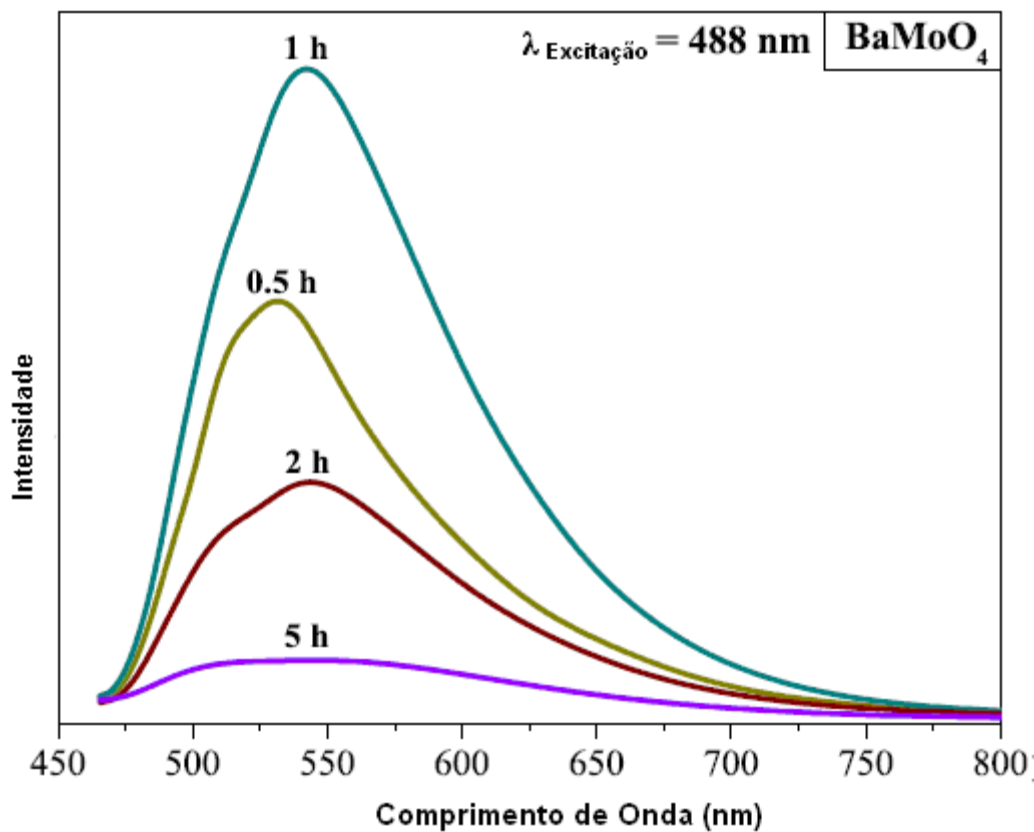


Figura 17: Espectro de FL para os pós de BaMoO₄ sintetizados no sistema MH a 140 °C por 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h, com excitação no comprimento de onda de 350 nm



(b)

Figura 18: Espectro de FL para os pós de BaMoO_4 sintetizados no sistema MH a 140 °C por 0,5 h, 1 h, 2 h e 5 h, com excitação no comprimento de onda de 488 nm.

Nas figuras 17 e 18 os perfis da FL sugerem um mecanismo de emissão por multicamadas com um sistema em que a relaxação ocorre por meios de vários caminhos envolvendo a participação de diferentes estados de energias dentro do band gap. [103] Blasse e Grabmaier[1] relataram que a emissão FL surge do retorno da emissão radioativa, fenômeno este que está em concordância com o decaimento não radioativa para o estado fundamental. No processo não radioativa, a energia decorrente a partir do estado excitado leva a vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material. O processo de emissão radioativa ocorre mais facilmente se houver armadilhamento de elétrons pelos buracos dentro do band gap [104]. Campos *et al.* [104] realizou estudos teóricos sobre a emissão FL de pós de

molibdatos de cálcio (CaMoO_4) devido ao efeitos da ordem e desordem estrutural. Esses autores argumentaram a existência de clusters de MoO_3 e MoO_4 distorcido na rede levando a formação de níveis intermediários de energia dentro do band gap. Esses níveis de energia são basicamente compostos de oxigênio dos estados $2p$ (próximo da banda de valência) e molibdênio dos estados $4d$ (abaixo da banda de condução). Neste caso as polarizações induzem a uma quebra de simetria e a existência de níveis de energia localizados favorecem o armadilhamento de elétrons pelos buracos. A influência de ordem e desordem estrutural nas propriedades fotoluminescentes dos pós de CaMoO_4 preparados pelo método dos precursores poliméricos também foi reportado por Marques *et al* [105]. Wu *et al.* [38] atribuiu a emissão FL dos molibdatos com as transições eletrônicas dentro dos grupos tetraédricos do $[\text{MoO}_4]$. Estes autores também verificaram a presença de ombros no contorno da FL e interpretaram como transições extrínsecas causadas por defeitos ou impurezas na material. Ryu *et al.* [64] reportou a grande dependência das propriedades FL com a morfologia e cristalinidade de pós de BaMoO_4 . Liu *et al.* [30] atribui as transferência de carga dentro do complexo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ como fator da emissão FL no verde para o BaMoO_4 .

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a FL é provavelmente dependente das modificações específicas nas disposições atômicas. Neste caso acreditamos que as distorções nos grupos tetraédricos do $[\text{MoO}_4]$ dos pós de BaMoO_4 pelas radiações microondas promovem a formação de níveis intermediários de energia dentro do band gap, resultando em variações no comportamento da fotoluminescência.

4.5.1) Modelo de Banda Larga

No modelo de banda larga presente na Figura 19, o mais importante a ressaltar ocorre antes do processo de excitação. Os buracos rasos e profundos gerados que estão localizados dentro dos estados do band gap e uma distribuição não homogênea dentro da célula, permitindo assim que os elétrons possam ser aprisionados. Esses níveis localizados são energeticamente distribuídos, de modo que diferentes energias são capazes de excitar e aprisionar esses elétrons.

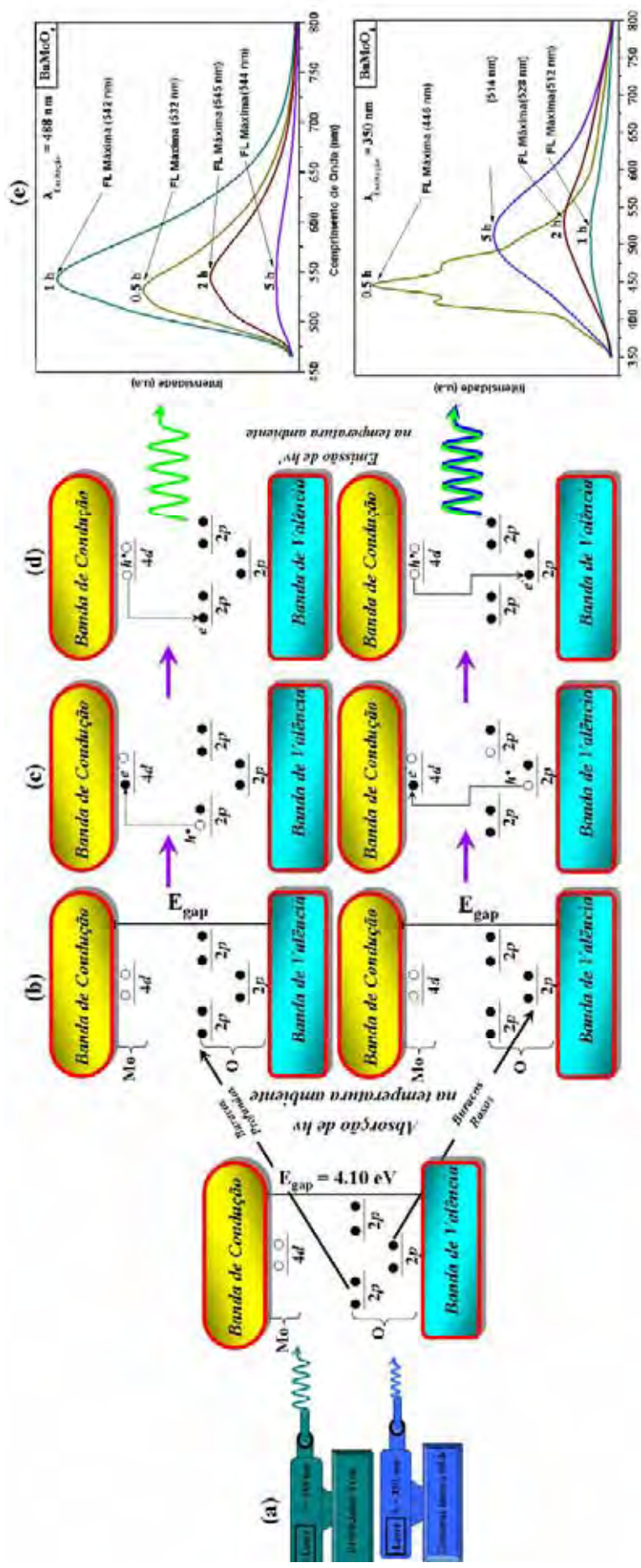


Fig. 19: Modelo proposto com os níveis de energia intermediários (estado do oxigênio 2p e molibdênio 4d) dentro do band gap. (b) modelo de banda larga antes da excitação. (c) processo de excitação e formação dos "éxcitons" auto armadilhados ("self-trapped excitons" – STE) e recombinação do par elétron-buraco e h^+ ; [acima = buracos profundos e abaixo buracos rasos]. (d) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco e h^+ e emissão fotoluminescente no azul ou verde e (e) espectro de fotoluminescência dos pós de BaMoO4 processado em sistema MH por diferentes tempos. [115]

A Figura 19(a) mostra os lasers usados para a excitação dos pós de BaMoO₄ processados em diferentes tempos. O modelo de banda larga mostrado na figura 19(b) sugere a presença de níveis intermediários de energia dentro do band gap, tais como: buracos profundos (perto da banda de condução) e buracos rasos (perto da banda de valência). Esses mecanismos são responsáveis por uma emissão de luz diferente nos pós de BaMoO₄. Geralmente o espectro de FL é de banda larga convergindo uma larga parte no espectro visível (400nm a 800nm). Um conjunto de bandas de emissão é nitidamente verificado para os dois comprimentos, além disso é também verificado que a posição de máxima emissão FL desloca-se em direção a emissão no azul, quando se tem um aumento na energia de excitação. Essas duas energias (aproximadamente 3,54 e 2,54 eV) são capazes de excitar diferentes tipos de elétrons localizados, em vários níveis de energia no estado intermediário dentro do “band gap” do BaMoO₄. Esses níveis de energia são compostos de orbitais atômicos do oxigênio 2*p* (acima da banda de valência) e orbitais atômicos do molibdênio 4*d* (próximo da banda de condução). Durante o processo de excitação, alguns elétrons são promovidos do orbital 2*p* do oxigênio para o orbital 4*d* do molibdênio por meio da absorção de fótons ($h\nu$). Esse mecanismo resulta na formação de “éxcitons” auto armadilhados (STE), que aprisionam os elétrons (e^-) pelos buracos (h^+) (Figura 18(c)). O processo de emissão dos fótons ($h\nu'$) ocorre quando um elétron localizado no orbital 4*d* do molibdênio decai dentro de um orbital vazio do oxigênio 2*p* (Figura 19(d)). Dependendo do comprimento de onda usado para a excitação é possível promover elétrons da banda de valência para banda de condução, ocasionando no aparecimento de diferentes emissões FL, bem como variações na sua intensidade. Assim sendo este é o mecanismo responsável pelo comportamento da FL dos pós de BaMoO₄ desse trabalho (Figura 19(e)).

O mecanismo proposto baseia-se no processo de distorção dos grupos tetraédricos do $[\text{MoO}_4]$ que pode ser relacionada com a variação não linear da intensidade fotoluminescente dos pós de BaMoO_4 processados no sistema MH (Figura 15). Além disso, esse comportamento pode ser associado a formação de defeitos superficiais, causados pelas modificações ocorridas na morfologia dos pós. Provavelmente esses defeitos são decorrentes do rápido aquecimento, altas taxas de colisão efetiva entre pequenas partículas e pela influencia do processo de crescimento durante o processo dos pós de BaMoO_4 .

4.6) Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEV)

A Figura 20 (a-c) mostra as micrografias do BaMoO_4 com seus micro-octaedros processados no sistema MH a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.

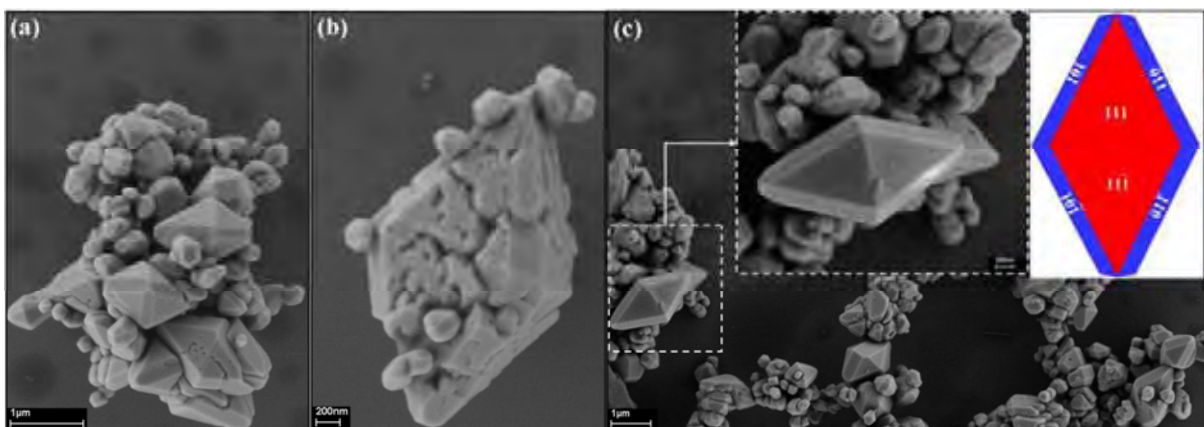


Figura 20: micrografias dos BaMoO_4 micro-octaedros processados em temperatura ambiente e com MH a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 0,5 h. (a,b) micro cristais formados em temperatura ambiente pelo método de coprecipitação e (c) com tempo de 0,5 h.

Na Figura 20(a) observa-se que os pequenos octaedros de BaMoO_4 formados em temperatura ambiente pelo método de coprecipitação apresentam uma grande quantidade de partículas naturalmente aglomeradas e polidispersas. Pode-se

observar na Figura 20(b) diversos micros octaedros exibindo defeitos na sua superfície e faces, provavelmente causadas pelo rápido processo de hidrólise durante a adição de hidróxido de amônia na solução. Esse comportamento, também é relatado para formação de uma solução supersaturada devida a alta concentração do sais ácidos dissolvidos em meio aquoso (80 mL). [106] Os pequenos octaedros obtidos depois da coprecipitação apresentam grandes números de defeitos na face do cristal, por causa da sua taxa de crescimento que normalmente é não linear em proporção a supersaturação da solução.

Figura 20(c) ilustra a transformação realizada a 140 °C por 30 min favorecendo a formação de micro octaedros com suas faces bem definidas ao longo de diferentes planos cristalográficos. Entretanto, foi verificado que a aglomeração natural ainda persiste no sistema. Possivelmente, as altas taxas de colisão e aquecimento promovidas pela radiação microondas durante o processo de MH aumentou a absorção do PEG nas superfícies das micro partículas. Além disso este resultado demonstra que os micro octaedros foram formados durante o processo MH pela agregação do primeiro e pequeno octaedro de maneira orientada e pela subsequente linearização das agregações. De acordo com a literatura [107], a alta taxa de absorção de um surfactante não iônico ou polimérico nas faces do cristal conduz a uma interação entre as caudas da superfície absorvida do surfactante molecular assim possivelmente afetando no crescimento dos micro cristais. Inserido na Figura 20(c) temos a micrografia BaMoO₄ com os planos cristalográficos modelados através do programa JCrystalSoft 2006 (Cristal Shape Editor / Viewer 1.05) [108]. Gong *et al.* [109] observou a formação destas mesmas morfologias em BaMoO₄ sintetizado pelo método de micro emulsão assistido por sistema CH.

O processo MH a 140 °C por 1h intensificou o contínuo processo de dissolução/recristalização dos micros cristais de BaMoO₄ dentro do sistema MH [110], deste modo este mecanismo resulta na agregação entre pequenas partículas favorecendo a coalescência dos micros octaedros bem como a formação de defeitos na superfície e nas faces (Figura 21(d)) [57]. Com o aumento do processo do MH para 2h, promoveu a formação de micro octaedros com novas faces (figura 21(e)) ao longo dos seguintes planos cristalográficos: (100), (010), ($\bar{1}00$) e (0 $\bar{1}0$) (Figura 21(e)) e a inserção na Figura 21(e)).

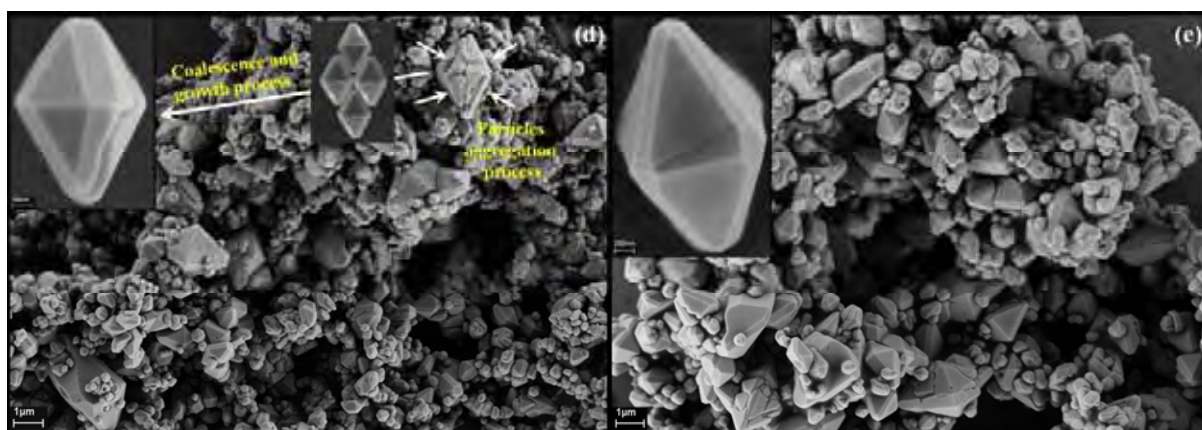


Figura 21: micrografias do BaMoO₄ micro-octaédros processados em sistema MH a 140 °C por diferentes tempos. (d) micro cristais formados depois de 1h de processo. (e) micro cristais processados no sistema MH por 2h.

Após 5h de processo, ocorreu a formação de grandes micros octaedros devido ao considerável aumento do processo de coalescência (Figura 22(f) e (g)). A inserção na Figura 22(g) mostra uma visão do topo do micro octaedro de BaMoO₄ com seus respectivos planos cristalográficos representados em um cristal com estrutura tipo scheelita modelado através do programa jCristalSoft 2006 [108]. Sendo que este mesmo programa foi empregado para modelar outro plano cristalográfico de um micro octaedro individual do BaMoO₄ (inserção na Figura 22(g)).

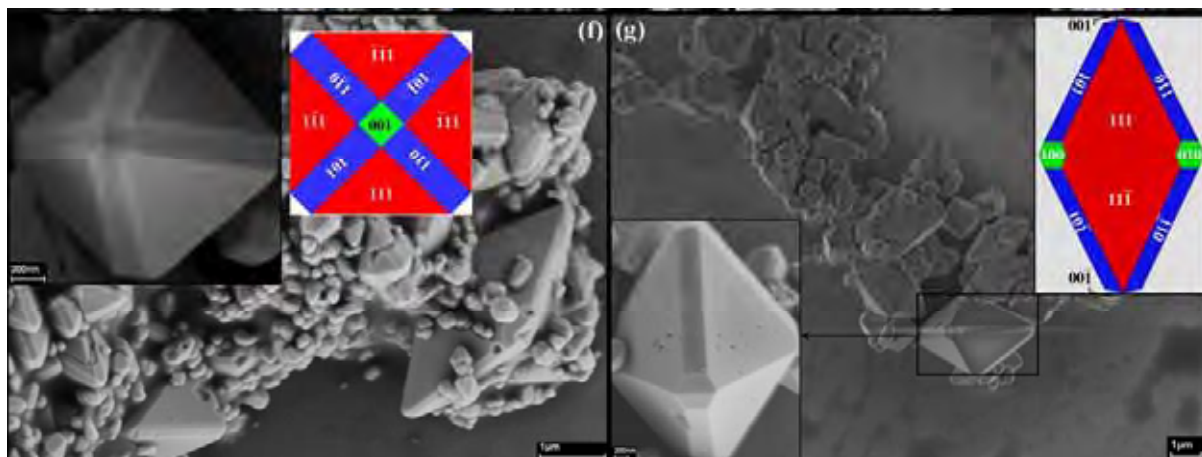


Figura 22: micrografias do BaMoO_4 micro-octaedros processados em sistema MH a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos. (f,g) micro cristais formados depois de 5h de processo.

4.7) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 23(a, b) mostra a MET, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-HR) e os padrões de difusão de elétrons (DEAS) do BaMoO_4 como micro cristais octaedros processados em MH a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.

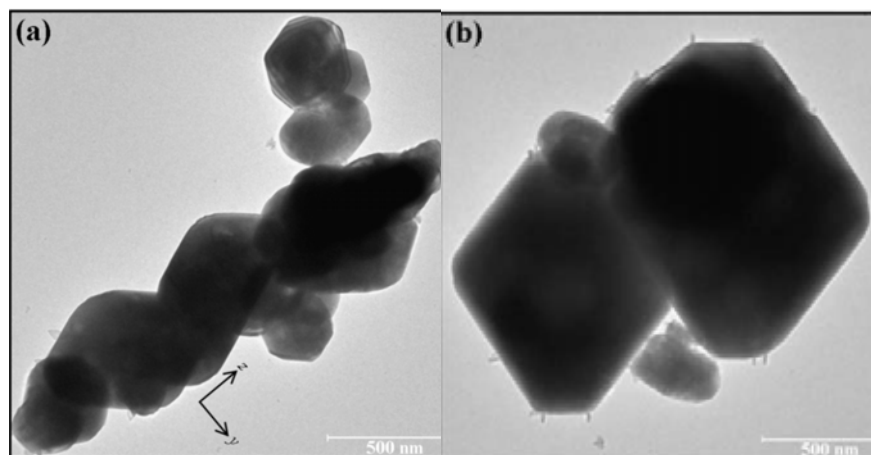


Figura 23: (a,b) micrografias com baixa magnificação dos micro cristais de BaMoO_4 processados em $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. (c) Micrografia por MET-HR do micro cristal com a inserção dos padrões DEAS.

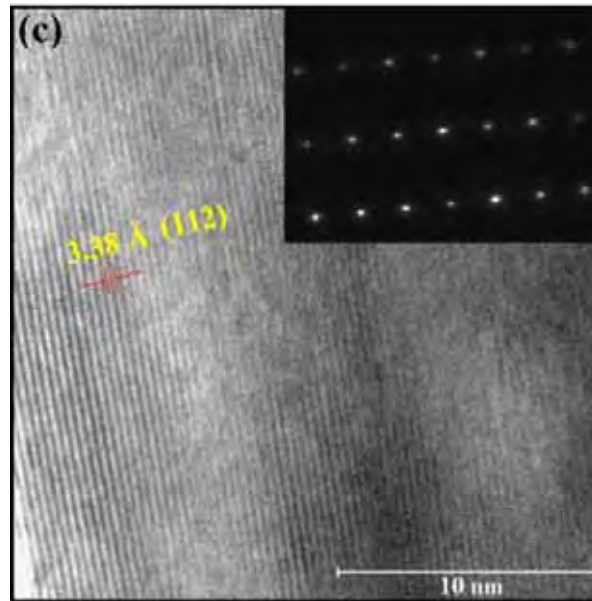


Figura 24: (c) Micrografia por MET-HR do micro cristal processado por 140 °C por 30 min com a inserção dos padrões DEAS.

Nas micrografias da Figura 23 (a, b), é verificada a presença de regiões claras e escuras. As regiões claras correspondem aos micro octaedros individuais, com baixa densidade atômica, nas regiões escuras temos a indicação de regiões com aglomeração de partículas. Na Figura 24 (c) ilustra a micrografia feita em MET-HR obtida na borda do micro octaedro de BaMoO_4 onde o plano (004) pode ser visto (com espaçamento interplanar de aproximadamente 3.3 Å) Os padrões DEAS obtidos ao longo da zona do eixo x [110] confirma que esta morfologia esta bem cristalizada, apresentando fase tetragonal (inserção na Figura 24(c)).

A presença de micro cristais com diferentes tamanhos e natureza aglomerada é observada na Figura 25(d). A Figura 25(e) mostra a micrografia em alta magnificação de um micro octaedro de BaMoO_4 escolhido na Figura 25(d) (quadrado vermelho). Sobre esta região selecionada, foi realizada uma micrografia em alta resolução como seus padrões DEAS, ilustrados na Figura 25(f). Sabe-se que a taxa de crescimento da face de um cristal, esta usualmente relacionada com a energia da superfície. Deste modo, os padrões DEAS indicam que o crescimento do cristal

ocorre preferencialmente ao longo da direção [001]. Este resultado esta muito bem de acordo com o reportado anteriormente por Ryu e Huh [57]. De acordo com os autores a taxa de crescimento no micro cristal de BaMoO₄ é rápida ao longo da direção [001] do que na direção [100]. O micro cristal de BaMoO₄ obtido neste trabalho, exibe um crescimento anisotrópico, neste sentido podendo ser relacionado com diferentes energias de superfície em cada face do cristal e também a ligações interatômicas que correspondem a forte preferência desse material crescer nesta direção.

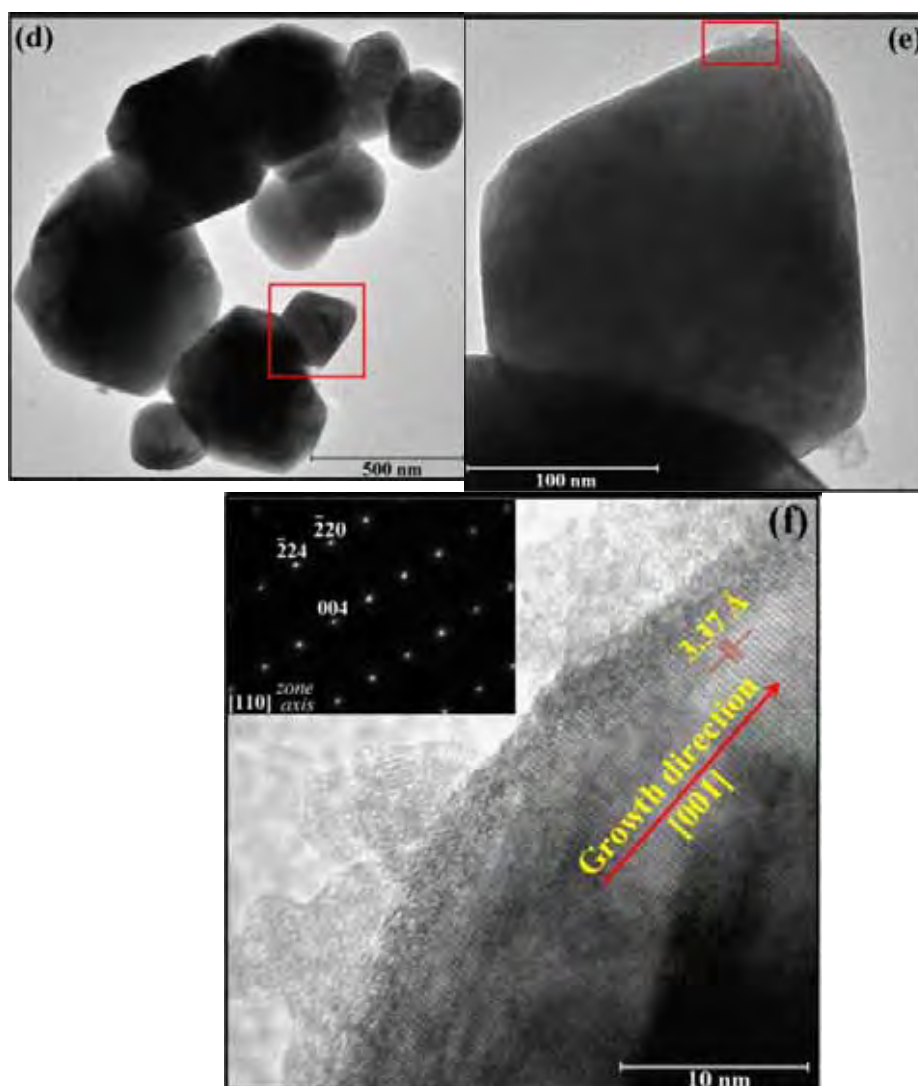


Fig. 25: (d) Micrografia por MET dos micros cristais aglomerados em diferentes tamanhos;(e) Micrografia em alta resolução de um micro cristal marcado em (d) (quadrado vermelho); (f) Micrografia por MET-HR realizada na borda (retângulo vermelho) do micro cristal, com inserção dos padrões DEAS obtidos naquela região;

Figura 26(g) mostra a micrografia dos micro cristais processados a 140 ° C por 2 h. Podemos ver nessa figura que esta condição de processo não conseguiu evitar a agregação entre as partículas. A região selecionada na (Figura 26 (h) (retângulo vermelho)) foi ampliada na figura 26(i) tendo seus padrões DEAS encontrados para essa região e observados pela micrografia feita por MET-HR. Foi possível identificar os planos (101) e (112) com características de espaçamento interplanar de 5.1 Å e 3.4 Å respectivamente (inserção na Figura 26(i)).

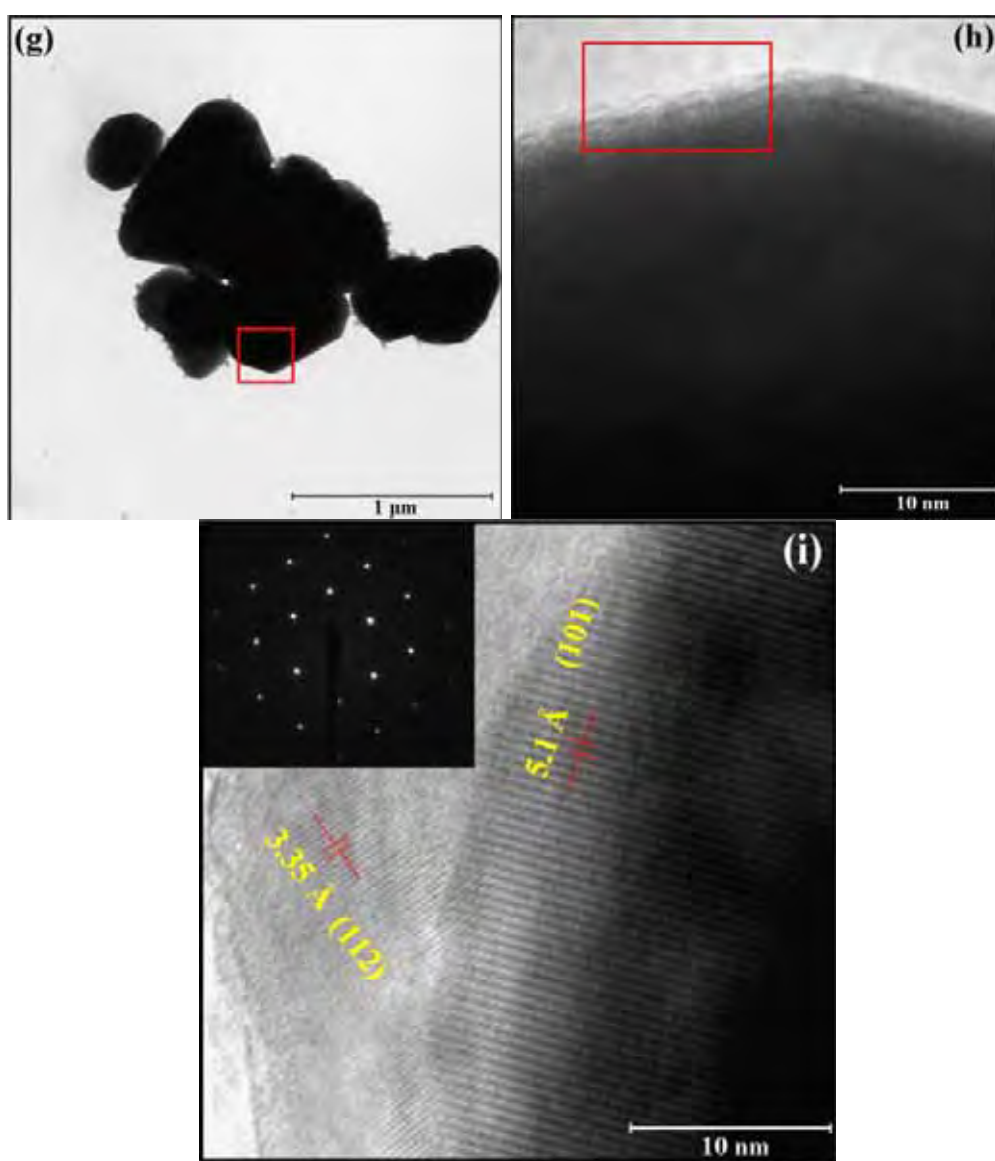


Fig 26: (g) Micrografia com baixa magnificação dos micro cristais de BaMoO₄ processados em 140 ° C por 2h; (h) Micrografia em alta resolução de um micro cristal marcado em (g) (quadrado vermelho); (i) MET-HR obtido na região selecionada em (h) (retângulo vermelho) com inserção dos padrões DEAS obtidas naquela região.

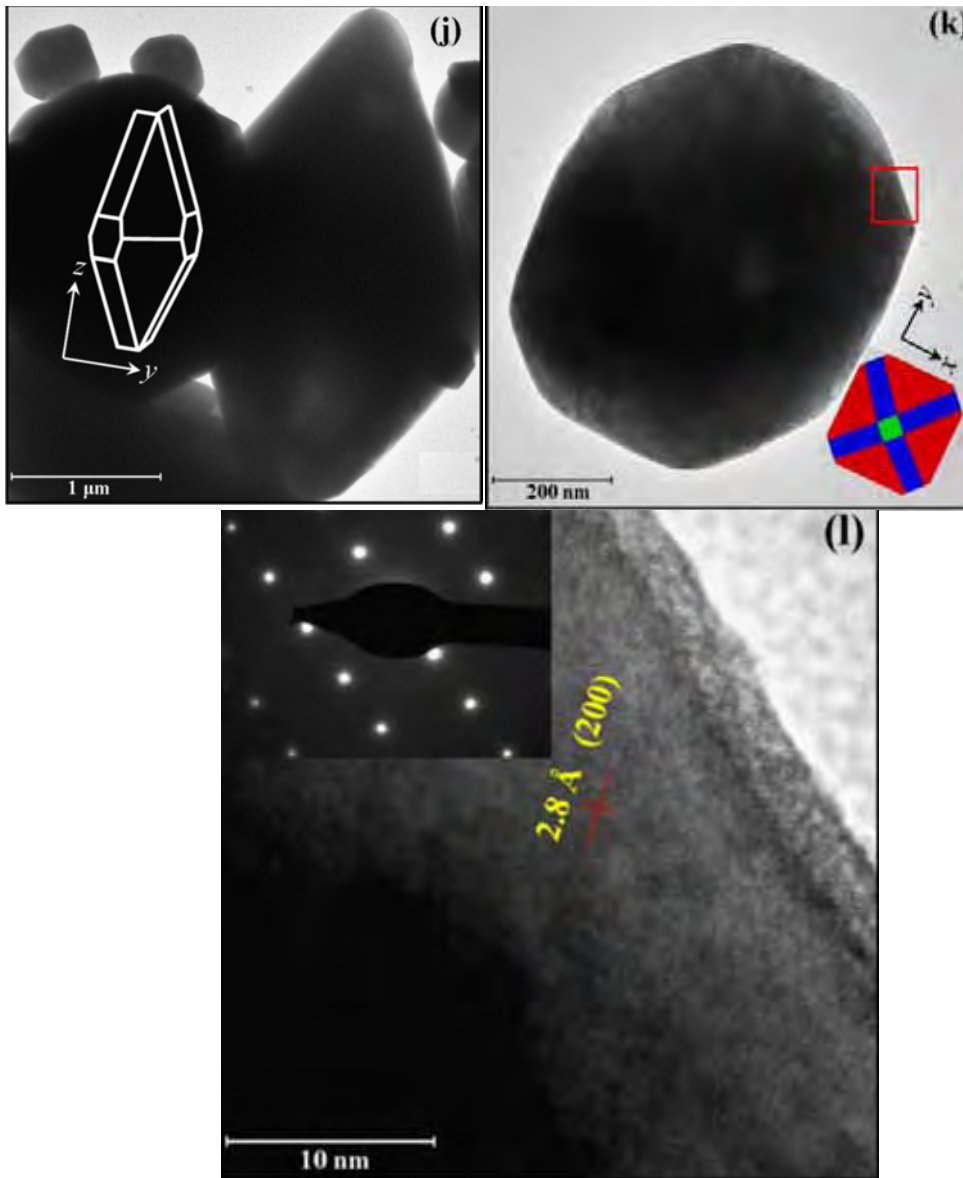


Figura 27: micrografias de MET com baixa e alta magnificação dos micro cristais de BaMoO_4 processados em 140°C por diferentes tempos onde; (j, k, l = 5 h).

Quando o tempo de processo foi prolongado para 5 h, grandes micro octaedros foram formados por causa do crescimento do cristal via mecanismo de coalescência, como descrito anteriormente. Esta afirmação pode ser confirmada com a micrografia ilustrada na Figura 27(j). A Figura 27(k) mostra uma visão do topo de um micro octaedro, onde seus planos cristalográficos foram modelados computacionalmente. Em principio, esta figura demonstra que o processo MH quando utilizado por longos tempos desempenha um papel importante nas mudanças morfológicas nos micro cristais de BaMoO_4 . A micrografia tomada da área

selecionada marcada pelo retângulo vermelho corresponde ao plano (200) com espaçamento interplanar de 2.8 Å. Os pontos observados pelos padrões DEAS confirmam que estas morfologias apresentam uma única fase com estrutura tetragonal (inserção na Figura 27(i)).

4.8) Distribuição do tamanho de partícula do BaMoO₄

A Figura 28 ilustra a distribuição média das partículas (altura e largura) para os micro cristais de BaMoO₄ processados em 140 °C por diferentes tempos no sistema MH.

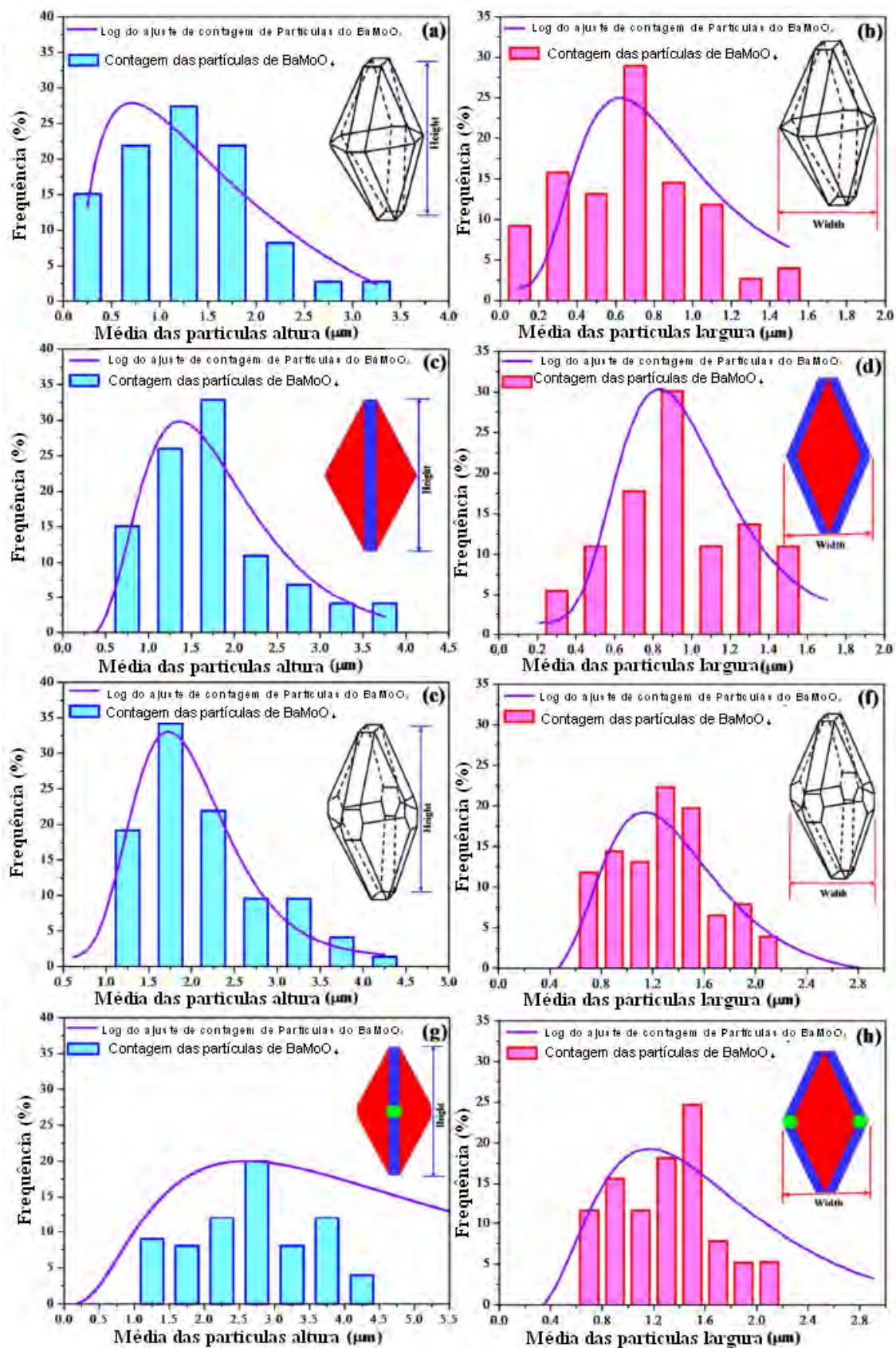


Figura 28: Média das partículas e distribuição por altura e largura para o BaMoO₄ processado a 140 °C em sistema MH para: (a,b) 30 min, (c,d) 1 h, (e,f) 2 h e (g, h) 5 h.

As micrografias realizadas através de (FEG-MEV) e MET também foram empregadas na ordem de estimar a distribuição do tamanho médio das partículas do BaMoO_4 (Figura 28(a-h)). A Figura 28(a) ilustra a média da partícula pela distribuição da altura na faixa de 0,25 μm a 3,25 μm para os micro octaedros com tempo de processamento de 30 min. Foi observado que 86% das micro partículas com morfologia octaédrica apresentaram media de altura de 0,25 μm a 1,75 μm . A Figura 28(b) ilustra a media da partícula pela distribuição da largura na faixa de 0,1 μm a 1,75 μm para os micro octaedros com tempo de processamento de 30 min. Foi verificado que aproximadamente 72% de partículas com morfologia octaédrica apresentaram media de largura entre 0,3 μm a 0,9 μm . Estes resultados indicam que desde o primeiro estágio do processo MH o processo de crescimento dos micro octaedros ocorre ao longo da direção (altura) [001] e da direção (largura) [100]. Este crescimento nesta direção preferivelmente se deve ao fato de que a direção forçada para o processo de coalescência é relacionada com a redução da energia na superfície, destinadas a minimizar as altas energias nas áreas das faces [111].

O processo MH feito com 1 h a 140 °C mostrou que a agregação das micro partículas ocorreu. No processo de crescimento, quando dois cristais são orientados na mesma direção cristalográfica suas adesões e coalescências ocorrem com uma alta probabilidade. A adesão com o segundo mais altamente provável ocorre quando dois cristais têm uma relação entre gêmeos “twin relation” (neste caso chamada de contato entre gêmeos). Além disso, dois cristais podem ter alguma relação cristalográfica específica também chamada de: combinação coincidente entre rede “coincidence site lattice matching” unindo-se fortemente. Este fato pode ser visto na Figura 28(c,d), que mostra que esse comportamento promove a formação de micro octaedros com uma média de partícula pela distribuição da altura de 0,75 μm a 3,75

μm e uma média de partícula pela distribuição das largura de $0,3 \mu\text{m}$ a $0,9 \mu\text{m}$. Para os micro octaedros de BaMoO_4 processados em $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em MH foi observado um aumento no processo de crescimento, neste caso diversas partículas apresentaram a formação de novas faces ao longo de diferentes planos cristalográficos ((100) , (010) , $(\bar{1}00)$ e $(0\bar{1}0)$) (inserção na Figura 21(e)). Deste modo, esta fase do crescimento promove um aumento na média das partículas pela distribuição da altura de $1,25 \mu\text{m}$ a $4,25 \mu\text{m}$ (Figura 28(e)) e média da partícula pela largura de $0,7 \mu\text{m}$ a $2,1 \mu\text{m}$ (figura 28(f)). Após o processo MH realizado a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, foi verificado a presença de grandes micro octaedros com média de altura de $1,25 \mu\text{m}$ a $4,25 \mu\text{m}$ e média de largura de $0,9 \mu\text{m}$ a $2,1 \mu\text{m}$ (Figura 28(g) e 28(h)). Provavelmente o crescimento preferencial é devido as ligações ao longo das direções $[001]$ e/ou $[00\bar{1}]$, que são mais fortes que as dentro do cristal. Este fenômeno é causado pela alta redução da energia livre na superfície nos planos cristalográficos (110) , (010) , $(\bar{1}00)$ e $(0\bar{1}0)$. Todos os resultados obtidos mostram claramente que o tempo de processamento no sistema MH é capaz de influenciar o processo de crescimento dos micro cristais de BaMoO_4 . Acredita-se que o prolongado tempo de processamento e a longa exposição dos micro cristais de BaMoO_4 com a radiação microondas, acelera o mecanismo de dissolução/recristalização causada pelo aquecimento e aumenta a taxa de colisões efetivas entre as micro partículas com diferentes orientações cristalográficas. Este efeito cooperativo é um determinante passo para a cinética de formação, processo de crescimento e taxa de cristalização desses micro cristais.

4.9) Mecanismo de crescimento dos micro cristais como octaedros do BaMoO₄

A Figura 29 ilustra uma representação esquemática de todos os estágios envolvidos de síntese e processo de crescimento dos micro cristais como octaedros do BaMoO₄ processados no sistema MH.

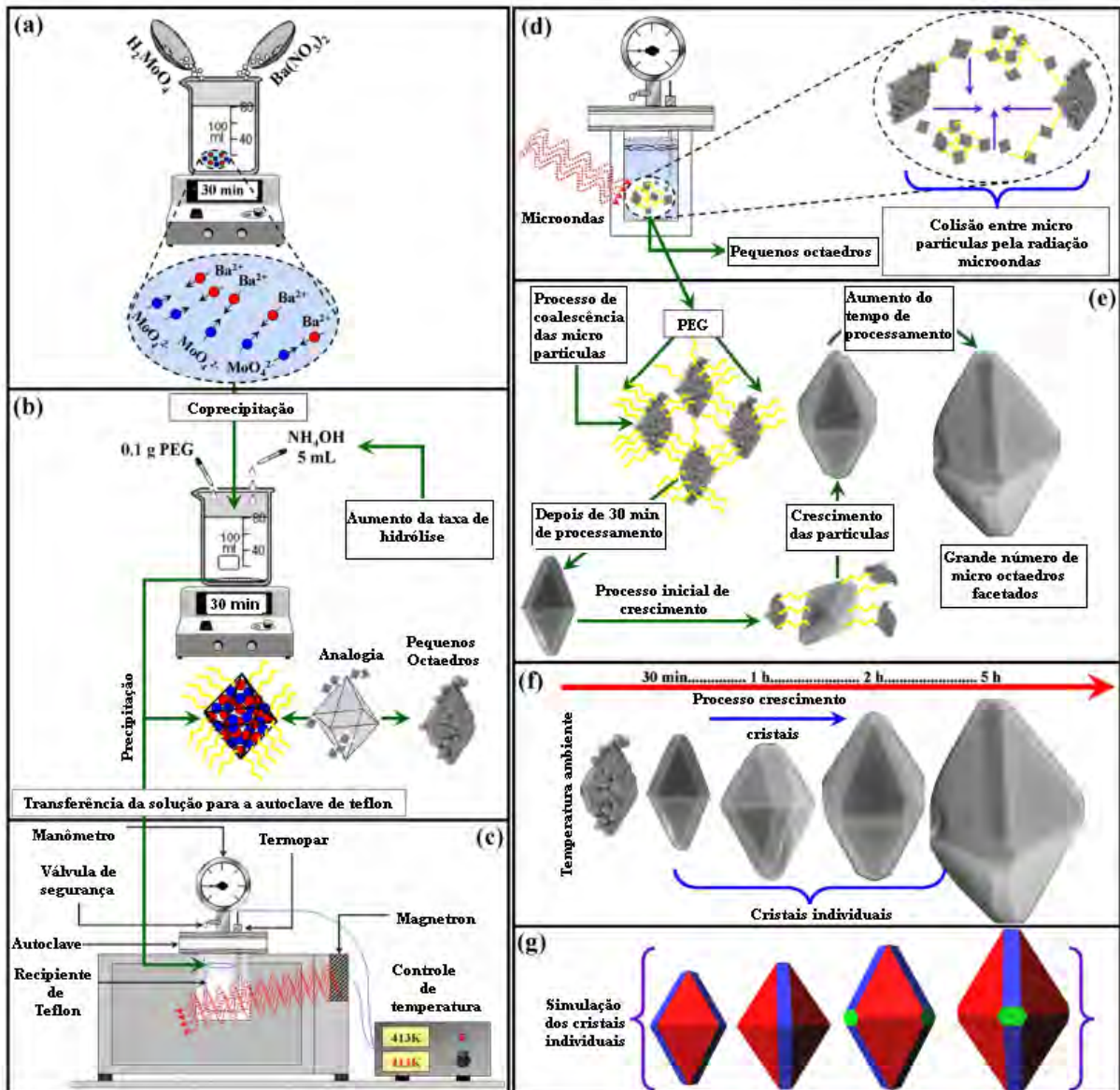


Figura 29: representação do processo de síntese e crescimento dos micro cristais de BaMoO₄.(a) síntese química; (b) reação de coprecipitação, hidrólise e adição de surfactante (PEG); (c) sistema MH usado no processamento dos micro cristais de BaMoO₄; (d) aumento da taxa de colisão entre partículas pela radiação microondas; (e) mecanismo de crescimento dos micro cristais; (f) evolução morfológica dos micro cristais pelo tempo de processamento e (g) diferentes planos cristalográficos dos micro octaedros simulados computacionalmente

A Figura 29(a) ilustra o processo de formação inicial dos pequenos octaedros de BaMoO₄ pela reação de coprecipitação decorrente do processo de solubilização entre o ácido molíbdico e nitrato de bário dissolvidos em água destilada. Como pode se ver na figura a solução super saturada é agitada por 30 min para acelerar a taxa de coprecipitação. A taxa de hidrólise aumentou devido a adição de 5 mL de NH₄OH na solução (Figura 29(b)). Neste caso, a interação entre os íons Ba²⁺ e MoO₄⁻² promove a formação dos primeiros precipitados de BaMoO₄. Esta solução química foi agitada em ultrassom por 30 min para tentar aumentar a taxa de coprecipitação. A alta interação entre as partículas pequenas pré formadas ocorreu quando 0,1 g de PEG foi adicionado na solução (Figura 29(b)). Já a Figura 29(c) ilustra a representação esquemática do sistema MH utilizado no processo. A Figura 29(d) mostra mais uma representação esquemática só que dessa vez dos micro cristais de BaMoO₄ processados em MH. Dentro deste sistema, a alta frequência da radiação microondas interage com dipolo permanente da fase líquida (H₂O), a qual inicia um rápido aquecimento devido a rotação molecular. Do mesmo modo os dipolos permanentes ou induzidos na fase dispersa causam um rápido aquecimento das partículas [112]. Assim a radiação microondas é capaz de promover um aumento efetivo na taxa de colisões entre as partículas menores [96], que contribui para o crescimento do cristal de BaMoO₄ e micro cristais com novas facetas. A absorção do PEG na superfície dos micro octaedros favorecem o processo de agregação e conseqüentemente a interação entre as ligações de hidrogênio da água com os grupos OH desse surfactante [113]. Como conseqüência, este mecanismo contribui para a coalescência dos micro octaedros de BaMoO₄ (Figura 29(e)). A evolução morfológica dos micro cristais de BaMoO₄ é ilustrado na Figura 29 (f), ela foi feita em função de diferentes tempos de processamento. Na temperatura ambiente,

esses micro octaedros estão aglomerados e apresentam uma alta concentração de defeitos na superfície. Após 30 min de processo MH, é possível verificar a formação de micro octaedros com uma boa definição cristalográfica das faces. O processo de agregação entre as pequenas partículas intensificado com o processo de coalescência, resultou no crescimento dos micro octaedros, depois de 1 h de processo em MH. O processo realizado para 2 h resultou em rápido crescimento dos micros octaedros de BaMoO₄ mais facetados, em diferentes planos cristalográficos, isto porque os átomos tendem a encontrar uma nova posição de equilíbrio para balancear a energia livre, resultando em alterações na superfície e morfologia do micro cristal [111]. Com aumento do processo de coalescência e a baixa cinética de dissolução/recristalização durante o processo MH, realizado após 5 h foi possível permitir uma considerável redução de defeitos na superfície no crescimento dos micro octaedros de BaMoO₄. Este mecanismo proposto para o crescimento do cristal está de acordo com o reportado na literatura [114]. Por último a Figura 29(g) ilustra os diferentes planos cristalográficos dos micro octaedros feitos por simulação computacional. Estes planos ajudam a entender o processo de crescimento dos micro octaedros de BaMoO₄, com o tempo de processamento no sistema MH. A Tabela 6 mostra os valores de parâmetros de rede, ângulos de ligação e distância entre O-Mo-O, e o Miller index (*h, k, l*) usados para modelar os cristais. Os planos cristalográficos modelados dos micros octaedros de BaMoO₄ estão de acordo com os observados nas micrografias de MEV-FEG e TEM. (figura 29(f)).

Tabela 6: Media dos parâmetros de rede, ângulos de ligação entre O-Mo-O, distancias e índices de Miller (h, k, l) usados para a modelagem computacional dos diferentes planos cristalográficos dos micro cristais de BaMoO₄.

BaMoO ₄ (140 °C por 1 h)				BaMoO ₄ (140 °C por 5 h)			
<i>a = b</i> parâmetros de rede (Å)	5.5696	<i>c</i> parâmetros de rede (Å)	12.7865	<i>a = b</i> parâmetros de rede (Å)	5.5692	<i>c</i> parâmetros de rede (Å)	12.7873
<i>Angulo α= β</i>	90=90	<i>Angulo γ</i>	90	<i>Angulo α= β</i>	90=90	<i>Angulo γ</i>	90
Distância	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	Distância	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
1° (1.96)	0	0	-1	1° (0.9)	1	0	0
2° (1.96)	0	0	1	2° (0.9)	-1	0	0
3° (0.75)	1	1	1	3° (0.9)	0	1	0
4° (0.75)	1	1	-1	4° (0.9)	0	-1	0
5° (0.75)	1	-1	1	5° (1.96)	0	0	-1
6° (0.75)	-1	-1	1	6° (1.96)	0	0	1
7° (0.75)	-1	1	1	7° (0.75)	1	1	1
8° (0.75)	1	-1	-1	8° (0.75)	1	1	-1
9° (0.75)	-1	-1	-1	9° (0.75)	1	-1	1
10° (0.75)	-1	1	-1	10° (0.75)	-1	-1	1
11° (0.9)	0	1	1	11° (0.75)	-1	1	1
12° (0.9)	1	0	-1	12° (0.75)	1	-1	-1
13° (0.9)	1	0	1	13° (0.75)	-1	-1	-1
14° (0.9)	0	-1	1	14° (0.75)	-1	1	-1
15° (0.9)	-1	0	1	15° (0.9)	0	1	1
16° (0.9)	0	-1	-1	16° (0.9)	1	0	-1
17° (0.9)	-1	0	-1	17° (0.9)	1	0	1
18° (0.9)	0	1	-1	18° (0.9)	0	-1	1
—	—	—	—	19° (0.9)	-1	0	1
—	—	—	—	20° (0.9)	0	-1	-1
—	—	—	—	21° (0.9)	-1	0	-1
—	—	—	—	22° (0.9)	0	1	-1

5. Conclusões

Os Pós de BaMoO₄ com estrutura do tipo scheelita foram obtidos pelo método de co-precipitação seguido do tratamento hidrotérmal assistido por microondas;

Os padrões de difração de raios-X e os espectros de Micro-Raman mostraram que os pós de BaMoO₄ estão altamente ordenados em longa e curta distância;

Os Espectros de UV-vis indicaram a presença de níveis de energia intermediários dentro do “band gap” deste material;

O tempo de processamento por hidrotérmal-microondas modificou significativamente o tamanho e a morfologia das partículas;

As variações não lineares na intensidade dos espectros de fotoluminescência do material em função do tempo de processamento foram associadas às distorções dentro dos grupos de tetraedros (Clusters) de [MoO₄⁻²]

A rota sintética apresentada para obter os pós de molibdato de bário, pode ser uma grande vantagem para modular as suas propriedades fotoluminescentes.

6. Perspectivas futuras

Estudar os efeitos da radiação microondas nas propriedades fotoluminescentes do Molibdato de Bário juntamente com a utilização de outros surfactantes.

7. Referências

- [1] G. BLASSE., B. C. GRABMAIER. **Luminescent Materials**, Vol. único, 1a. ed. editora., Springer, Berlin, 1994.
- [2] D. Kan, *et al.* Blue luminescence from electron-doped SrTiO₃. **Appl. Phys. Lett.** 2006, 88.
- [3] T. HASEGAWA, *et al.* Localizing nature of photo-excited states in SrTiO₃ **J. Lumines.** 87-9, 2000, 1217.
- [4] F. MONTONCELLO, *et al.* Near-infrared photoluminescence in titania: evidence for phonon-replica effect. **J. Appl. Phys.** 94, 2003, 1501.
- [5] S. OKAMOTO., H. YAMAMOTO. Luminescent properties of praseodymium-doped alkaline-earth titanates. **J. Lumines.** 2003, 102, 2003, 586.
- [7] A.P.A.MARQUES, *et al.* Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films. **Solid State Chem.** 178, 2005, 2346.
- [8] T. THONGTEM, *et al.* Characterization of MMoO₄ (M=Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation, **Mater. Lett.** 62, 2007, 454.
- [9] D. KEYSON, *et al.* Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ powders. **J. Mater. Process. Technol.** 189, 2007, 316.
- [10] Z. LUO, *et al.* Self-assembly of BaMoO₄ single-crystalline nanosheets into microspheres. **Mater. Chem. Phys.** 110, 2008, 17.
- [11] G.J. WILSON, *et al.* Modification of TiO₂ for Enhanced Surface Properties: Finite Ostwald Ripening by a Microwave Hydrothermal Process. **Langmuir.** 22, 2006, 2016.
- [12] CAMPOS, A. B., **Preparação e Caracterização de Pós cerâmicos de Ca(Mo,W)O₄ obtidos Pelo método dos Precursores Poliméricos:** Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pós Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química – Unesp, Brasil, 2007, 111p
- [13] LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa.** 4^a Ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda, 1996, p 569
- [14] J.H. Ryu, *et al.* Synthesis of CaMoO₄ nanoparticles by pulsed laser ablation in deionized water and optical properties. **J. Lumin.** 124, 2007, 67.

- [15] J. LIU, *et al.* Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO₄ crystallites by w/o microemulsion. **Ceram. Int.** 34, 2008, 1557.
- [16] C. CUI, *et al.* Novel electrochemical technique: Grain control in preparation of polycrystalline BaMoO₄ film. **Mater. Res. Bull.** 43, 2008, 1160.
- [17] M. TYAGI, *et al.* New observations on the luminescence of lead molybdate crystals. **J. Lumin.** 128, 2008, 22.
- [18] S. KAOWPHONG, *et al.* Solvothermal Preparation of Nano-Sized CaWO₄ Particles. **Solid State Phenom.** 124-126, 2007, 1265.
- [19] T. THONGTEM *et al.* Luminescence of MWO₄ (M =Ca, Sr, Ba and Pb) Prepared by Solvothermal Reaction. **Solid State Phenom.** 124-126, 2007, 315.
- [20] D. ERRANDONEA, *et al.* High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO₄ and SrWO₄. **Physical Review B**, 72, 2005, 74106.
- [21] M.A.M.A. MAURERA, *et al.* Microstructural and optical characterization of CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by a chemical solution method. **Materials Letters**, 58, 2004, 727.
- [22] R. GRASSER, *et al.* Optical properties of CaWO₄ and CaMoO₄ crystals in the 4–25eV region. **Physics Status Solid B**, 69, 1975, 359.
- [23] E. SARANTOPOULOU, *et al.* Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO₄: an anharmonicity study. **Journal of Physics Condensed Materials**. 14, 2002, 8925.
- [24] D. CHRISTOFILOS, *et al.* A high pressure Raman study of calcium molybdate. **Journal Physics Chemical Solid**. 8, 1995, 1125.
- [25] T.T. BASIEV, *et al.* Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. **Optical Materials**, n.3, 2000, 205.
- [26] T.T. BASIEV, *et al.* Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering **Optical Materials**. 4, 1999, 307.
- [27] R.M. HAZEN, *et al.* High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. **Journal Physics Chemistry Solids**. 2, 1985, 253.
- [28] A.P. YOUNG, C.M. SCHWARTZ, High-Pressure Synthesis of Molybdates with the Wolframite Structure. **Science**. 3578, 1963, 348.
- [29] Y. ZHANG, Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. **Physical Review B**. 20, 1998, 738.
- [30] J. LIU, *et al.* A general route to thickness-tunable multilayered sheets of scheelite-type metal molybdate and their self-assembled films **Mater. Chem.** 17, 2007, 2754.

- [31] J.H. RYU, *et al.* Blue-Luminescence of Nanocrystalline MWO_4 ($M=Ca, Sr, Ba, Pb$) Phosphors Synthesized via a Citrate Complex Route Assisted by Microwave Irradiation. **Electrochem. Solid-State Lett.** 8, 2005, D15.
- [32] G.-B. HU, *et al.* Synthesis of crystallized barium molybdate film via chemical solution processing. **Ferroelectrics.** 357, 2007, 201.
- [33] L. P. CHEN, Fabrication and luminescence of molybdate films prepared by cell electrochemical method at room temperature. **Ferroelectrics.** 357, 2007, 48.
- [34] C. CUI, *et al.* Unique photoluminescence properties of highly crystallized $BaMoO_4$ film prepared by chemical reaction. **Mater. Lett.** 61, 2007, 4525.
- [35] F. LEI, B. YAN. J. Hydrothermal synthesis and luminescence of $CaMO_4:RE^{3+}$ ($M=W, Mo; RE=Eu, Tb$) submicro-phosphors. **Solid State Chem.** 181, 2008, 855.
- [36] A. KATO, *et al.* Evaluation of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds as laser materials. **Phys. Chem. Solids.** 66, 2005, 2079.
- [37] V. YAKOVYNA, *et al.* Effect of thermo-chemical treatments on the luminescence and scintillation properties of $CaWO_4$ **Opt. Mater.** 30, 2008, 1630.
- [38] X. WU, *et al.* Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like $BaMoO_4$ microcrystals at room temperature. **Solid State Chem.** 180, 2007, 3288.
- [39] P. AFANASIEV. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals. **Mater. Lett.** 61, 2007, 4622.
- [40] SLEIGHT, A. W. Accurate cell dimension for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallography**, 28, 1972, 2899.
- [41] E. R. LEITE, *et al.* "Na investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature". **Journal Molecular Structure**, 668, 2004, 2004.
- [42] Lima Junior, L, F, de. **Síntese, processamento em hidrotérmal convencional/microondas e propriedades fotoluminescentes dos pós de $BaWO_4$** Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista "Julio Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Bauru 2008, 72 pags.
- [43] SILVA, I. F. Espectroscopia de Fotoluminescência. Campinas. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf>>. Acesso em 09 abril 2009.
- [44] SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Principles of instrumental analysis. 4^a ed.; Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
- [45] Laboratório Interdisciplinar de eletroquímica e cerâmica: LIEC. Luminescência. Disponível em <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/page2.php>> acesso em 09 abril 2009.

- [46] F. KELLENDONK E G. BLASSE. Luminescence and energy transfer in $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. **J. Chem. Phys.** 75, 1981, 561.
- [47] M. V. KORZHIK, *et al.* Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PdWO_4 single crystals. **Phys. Status Solidi A-Appl. Res.** 154, 1996, 779.
- [48] R. LEONELLI, J. L. BREBNER. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Phys. Rev. B.** 33, 1986, 8649.
- [49] E. LONGO, *et al.* Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder **Phys. Rev. B.** 69, 2004, 125115.
- [50] E. ORHAN, *et al.* Combined Experimental and Theoretical Study to Understand the Photoluminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ **J. Phys. Chem. B.** 108, 2004, 9221.
- [51] E. ORHAN, *et al.* Room-temperature photoluminescence of BaTiO_3 Joint experimental and: theoretical study. **Phys. Rev. B.** 71, 2005, 085113.
- [52] E. ORHAN, *et al.* Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films **European Ceram. Soc.** 25, 2005, 2337.
- [53] CAVALCANTE, L. S. Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})$ tin films. **Applied Physics Letters**, 90, 2007, 0119011.
- [54] S.K. ARORA, G.S.T. RAO, Large step-height spirals on BaMoO_4 crystals. **J. Cryst. Growth.** 53, 1981, 627.
- [55] D.A. SPASSKY, *et al.* Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates. **Radiat. Meas.** 38, 2004, 607.
- [56] J. Bi, *et al.* Synthesis of luminescent SrMoO_4 thin films by a non-reversible galvanic cell method. **Mat. Res. Bull.** 43, 2008, 743.
- [57] E.K. RYU, Y.D. HUH. Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO_4 microcrystals. **Bull. Korean Chem. Soc.** 29, 2008, 503.
- [58] W.S. CHO, M. YOSHIMURA. Preparation of highly crystallized BaMoO_4 film using a solution reaction assisted by electrochemical dissolution of molybdenum. **Solid State Ionics.** 100, 1997, 143.
- [59] J. Bi, *et al.* BaMoO_4 thin films prepared by electrochemical method at room temperature. **Crys. Res. Technol.** 38, 2003, 935.
- [60] C.T. XIA, V.M. FUENZALIDA. Room temperature electrochemical growth of polycrystalline BaMoO_4 films. **J. Eur. Ceram. Soc.** 23, 2003, 519.
- [61] D. RANGAPPA, *et al.* Fabrication of AMoO_4 (A = Ba, Sr) film on Mo substrate by solution reaction assisted ball-rotation. **Mater. Res. Bull.** 2008, 43, 3155.

- [62] D. RANGAPPA, *et al.* Fabrication of $AMoO_4$ (A = Ba, Sr, Ca M=Mo, W) films on M substrate by solution reaction assisted ball rotation. **J. Electroceram.** 17, 2006, 853.
- [63] J.H. RYU, J.W. YOON, K.B. SHIM. Microwave-assisted synthesis of $BaMoO_4$ nanocrystallites by a citrate complex method and their anisotropic aggregation. **J. Alloys Compd.** 413, 2006, 144.
- [64] J.H. Ryu, *et al.* Microwave-assisted synthesis of barium molybdate by a citrate complex method and oriented aggregation. **Mater. Res. Bull.** 40, 2005, 1468.
- [65] J.H. RYU, *et al.* Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline $BaMoO_4$ by a polymerized complex method and its photoluminescent property. **J. Mater. Sci.** 40, 2005, 4979.
- [66] A.P.A. MARQUES, *et al.* Effect of the order and disorder of $BaMoO_4$ powders in photoluminescent properties. **J. Fluoresc.** 18, 2008, 51.
- [67] A.P.A. MARQUES, *et al.* Photoluminescent $BaMoO_4$ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). **J. Solid State Chem.** 179, 2006, 671.
- [68] G.B. HU, *et al.* Synthesis of crystallized barium molybdate film via chemical solution processing. **Ferroelectrics.** 357, 2007, 201.
- [69] J.-H. LEE, *et al.* Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. **J. All. Compd.** 325, 2001, 276.
- [70] V. SREEJA, P.A. JOY. Microwave-hydrothermal synthesis of $\gamma-Fe_2O_3$ nanoparticles and their magnetic properties. **Mat. Res. Bull.** 42, 2007, 1570.
- [71] S. KOMARNENI, R. ROY, Q.H. LI. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Mater. Res. Bull.** 27, 1992, 1393.
- [72] S. KOMARNENI, Q.H. LI, R. ROY. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **J. Mater. Chem.** 4, 1994, 1903.
- [73] S. KOMARNENI, R. PIDUGU, Q.H. LI, R. ROY. Microwave-hydrothermal processing of metal powders. **J. Mater. Res.** 10, 1995, 1687.
- [74] T. THONGTEM, S. KAOWPHONG, S. THONGTEM. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO_4 (A = Ca, Sr) prepared by cyclic microwave irradiation. **Appl. Surf. Sci.** 254, 2008, 7765.
- [75] T. THONGTEM, A. PHURUANGRAT, S. THONGTEM. Preparation and characterization of nanocrystalline $SrWO_4$ using cyclic microwave radiation. **Current Applied Physics**, 8, 2008, 189.
- [76] J. C. SCZANCOSKI, *et al.* $SrMoO_4$ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. **Chem. Eng. J.** 140, 2008, 632.

- [77] T. THONGTEM, A. PHURUANGRAT, S. THONGTEM. Characterization of MMoO_4 (M= Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation. **Mater. Lett.** 62, 2008, 454.
- [78] WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Teflon. <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Teflon>> acesso em 07 abril 09
- [79] T. J. B. HOLLAND, S. A. T. REDFERM, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**, 61, 1997, 65.
- [80] Almeida, D. A. **Nanoestruturas de oxido de cobre obtidas por novo método hidrotermal de microondas**. Programa de Pós-graduação em química – Ufscar. São Carlos, 2006. Tese de doutorado.
- [81] D. L. WOOD, J. TAUC. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B.** 5, 1972, 3144.
- [82] JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS. Diffraction Data File, No. 29-0193, **International Centre for Diffraction Data** (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2000.
- [83] V. NASSIF, R.E. CARBONIO, Neutron diffraction study of the crystal structure of BaMoO_4 : A suitable precursor for metallic BaMoO_3 perovskite. **J. Solid State Chem.** 1999,146, 266.
- [84] X. ZHAO, *et al.* Synthesis of BaMoO_4 hollow spheres. **J. Mater. Sci.** 42, 2007, 6716.
- [85] K.J. RAO, *et al.* Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chem. Mater.** 11, 1999, 882.
- [86] D.L. ROUSSEAU, R.P. BAUMANN, S.P.S. PORTO. Normal mode determination in crystals. **J. Raman Spectrosc.** 10, 1981, 253.
- [87] A. JAYARAMAN, S.Y. WANG, S.K. SHARMA. High-pressure Raman investigation on CdMoO_4 and pressure-induced phase transformations. **Phys. Rev. B.** 52, 1995, 9886.
- [88] S.P.S. PORTO, J.F. SCOTT. Raman Spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and SrMoO_4 **Phys. Rev.** 157, 1967, 716.
- [89] F.J. MANJÓN, *et al.* Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I. BaWO_4 . **Phys. Rev. B.** 74, 2006, 144111.
- [90] E. GÜRMEEN, E. DANIELS, J.S. KING. Crystal Structure Refinement of SrMoO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 , and BaWO_4 by Neutron Diffraction. **J. Chem. Phys.** 55, 1971, 1093.

- [91] Z.C. LING, *et al.* Lattice vibration spectra and thermal properties of SrWO₄ single crystal. **Chem. Phys. Lett.** 426, 2006, 85.
- [92] C.T. XIA, V.M. FUENZALIDA, R.A. ZARATE. Electrochemical preparation of crystallized Ba_{1-x}Sr_xMoO₄ solid-solution films at room-temperature. **J. Alloys Compd.** 316, 2001, 250.
- [93] J. XIE, *et al.* Effects of Y concentration on luminescence properties of PbWO₄ single crystals. **Mater. Sci. Eng. B.** 130, 2006, 31.
- [94] H.W. ENG, *et al.* Investigations of the electronic structure of d⁰ transition metal oxides belonging to the perovskite family. **J. Solid State Chem.** 175, 2003, 94.
- [95] S.K. JACKSON, R.C. LAYLAND, H.C.Z. LOYE. The simultaneous powder X-ray and neutron diffraction refinement of two h-carbide type nitrides, Fe Mo N and Co Mo N, prepared by ammonolysis and by plasma nitridation of oxide precursors. **J. Alloys Compd.** 291, 1999, 94.
- [96] M. GODINHO, *et al.* Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crys. Growth Des.** 2008, 8, 384.
- [97] V.M. LONGO, *et al.* Different Origins of Green-Light Photoluminescence Emission in Structurally Ordered and Disordered Powders of Calcium Molybdate. **J. Phys. Chem. A.** 112, 2008, 8920.
- [98] STEFFEN WEBER`S – JAVA STRUCTURE VIEWER:
<<http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JSV/jsv.html>> acesso em 05 março 2009
- [99] KONGSBERG SIM: < <http://www.km.kongsberg.com/sim>> acesso em 05 de março de 2009.
- [100] J. LECIEJEWICZ. A neutron diffraction crystallographic investigation of lead molybdenum oxide, PbMoO₄. **Kristallogr.** 121, 1965, 158.
- [101] S. TAKAI, *et al.* Powder neutron diffraction study of Ln-substituted PbWO₄ oxide ion conductors. **Solid State Ionics.** 148, 2007, 123.
- [102] WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre.lcosaedro.
<<http://pt.wikipedia.org/wiki/lcosaedro>> acesso em 10 setembro 2009.
- [103] E. ORHAN, *et al.* Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder. **Chem. Phys.** 312, 2005, 1.
- [104] A.B. CAMPOS, *et al.* Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO₄ and CaMoO₄ powders. **Appl. Phys. Lett.** 91, 2007, 051923.

- [105] A.P.A. MARQUES, *et al.* Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO₄ nanopowders **J. Appl. Phys.** 104, 2008, 043505.
- [106] H. CÖLFEN, M. ANTONIETTI. Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. **Angew. Chem. Int.** 44, 2005, 5576.
- [107] H. CÖLFEN, S. MANN. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. **Angew. Chem. Int.** 42, 2003. 2350.
- [108] JCRYSTAL: Crystal Shape Editor <<http://www.jcrystal.com/jcrystal.html>> acesso em 05 março 2009.
- [109] Q. GONG, *et al.* Novel shape evolution of BaMoO₄ microcrystals. **J. Phys. Chem. B**, 110, 2006, 19295.
- [110] Z. LUO, *et al.* Synthesis of BaMoO₄ nestlike nanostructures under a new growth mechanism. **Crys. Growth.** 8, 2008, 2275.
- [111] Z.L. WANG. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. **J. Phys. Chem. B.** 104, 2000, 1153.
- [112] A. V. MURUGAN, V. SAMUEL, V. RAVI. Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method. **Mater. Lett.** 60, 2006, 479.
- [113] S. PARIA, K.C. KHILAR, A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Adv. Colloids Interf. Scie.** 111, 2004, 75.
- [114] P. SOMASUNDARAN, S. KRISHNAKUMAR. Adsorption of surfactants and polymers at the solid–liquid interface. **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** 123, 1997, 491.
- [115] J.C. SCZANCOSKI, *et al.* Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. **Current Applied Physics.** In Press, Accepted Manuscript, Available online 12 August 2009.