

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do BaMO_3
(M = Zr, Ti).

LEILANE ROBERTA MACARIO

Dissertação de Mestrado
2010

LEILANE ROBERTA MACARIO

**Efeito das terras raras nas propriedades ópticas do
 BaMO_3 (M = Zr, Ti).**

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

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

**Araraquara
2010**

Súmula Curricular

Nome: Leilane Roberta Macario

Formação Acadêmica:

2004-2007: Bacharel em Química com atribuições tecnológicas.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, Brasil.

Artigos publicados

MACARIO, R. L.; MOREIRA, M. L.; ANDRÉ'S, J.; LONGO, E. An Efficient Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of BaZrO₃ Microcrystals: Growth Mechanism and Photoluminescence Emissions. **CrystEngComm**, DOI: 10.1039/c004034g, 2010.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R. dos, SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRÉ'S, J.; LONGO, E. VARELA, J. A. Toward and understanding of intermediate-and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v.112, n. 38, 112, p. 8970-8978, 2008.

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P.; MOREIRA, M. L.; MACARIO, R. L.; GODINHO JÚNIOR, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos em hidrotermal assistido por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 352-357, 2007.

Participações em Congressos

- **VIII Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Synthesis and photoluminescent proprieties of barium zirconate doped with Eu^{3+} ". Rio de Janeiro-RJ (Brasil). Apresentação em Poster. 2009.
- **VIII Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Growth and investigations of BaZrO_3 mesocrystals under different reaction conditions". Rio de Janeiro-RJ (Brasil). Apresentação em Poster. 2009.
- **VIII Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Effect of microwave-hydrothermal rapid treatment in the ZnO nanostructures". Rio de Janeiro-RJ (Brasil). Apresentação em Poster. 2009.
- **VIII Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "The use of photoluminescence as a tool to investigate the nature of disorder degree at CaTiO_3 compounds". Rio de Janeiro-RJ (Brasil). Apresentação em Poster. 2009.
- **VII Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Effects of microwave-assisted hydrothermal method on the CuO nanostructured. 2008". Guarujá-SP (Brasil). Apresentação Oral. 2008.
- **VII Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Microwave-assisted hydrothermal method of morphologically controlled oxides nanostructured". Guarujá-SP (Brasil). Apresentação em Poster. 2008.
- **VI Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Synthesis of ZnO three-dimensional architectures by a domestic hydrothermal microwave method". Natal-RN (Brasil). Apresentação em Poster. 2007.
- **VI Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Preparation of ZnO nanostructures by hydrothermal method: study of structural order-disorder". Natal-RN (Brasil). Apresentação em Poster. 2007.
- **V Encontro da SBPMat, Brazilian MRS Meeting.** Título do trabalho: "Study of growth of tin oxide nanobelts by thermal evaporation of SnO ". Florianópolis-SC (Brasil). Apresentação em Poster. 2006.

Ficha catalográfica (verso da folha de rosto)

Folha de aprovação

Dedicatória

Aos meus pais, Marco e Selma...

A vocês que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade,

A vocês que iluminaram meus caminhos com afeto e dedicação para que eu
os trilhasse sem medo e com muitas esperanças,

A vocês que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos para que,
muitas vezes, eu pudesse realizar os meus,

Amo vocês de tal forma que não consigo traduzir em palavras...

Obrigada por tudo!

Ao meu marido, Diogo...

Ter você ao meu lado é caminhar pela vida confiante, sem medo de errar,
sem medo de me entregar.

Ter você ao meu lado é querer ser melhor, é ver as coisas de uma melhor
forma, é ter força para lutar, crer e vencer.

É poder te olhar nos olhos a cada chegada e ficar com saudades a cada
partida.

É olhar no meu coração e ver que nele pulsa a minha vida, nele pulsa você!

Te amo!

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Elson Longo pela orientação neste trabalho e pelo incentivo científico desde a iniciação científica, me mostrando o melhor caminho a ser percorrido.

Ao Prof. Marcelo Orlandi pelos ensinamentos desde meus primeiros passos na pesquisa.

Ao Prof. Dr Máximo Siu Li, IFQ/USP e á Prof. Ieda Lucia Viana Rosa, DQ/UFSCar, pelas medidas de luminescência, pela composição da banca e pelos apoios científicos.

Aos amigos do LIEC, por todos os trabalhos, apoio, incentivo, festas, conversas e congressos que participamos juntos. Agradeço com um carinho mais especial à Tati, Rafa, Gabi, Elídia e Caio.

Ao Mário, Prof. Juan, Diogo, Elaine, Francini e a muitos outros amigos de laboratório, por todas as discussões científicas.

À Dani, Ismael, Madalena, Priscila, Rori e Ricas por toda ajuda.

Aos amigos da Química 04/UFSCar pela amizade, pelas conversas e convivência.

Aos meus amigos de infância que acompanham todos os momentos de minha vida, sempre de braços abertos.

À minha família querida.

Ao meu companheiro Diogo.

Ao corpo docente, discente, técnico e administrativo do Instituto de Química da UNESP e também da UFSCar.

Á Capes pelo apoio financeiro.

Epígrafe

“Não existe nada além de átomos e espaços vazios.
O resto não passa de opinião.”
Demócrito

Resumo

A necessidade de materiais com emissão luminescente tem aumentado continuamente com o desenvolvimento tecnológico. Para isto, torna-se necessária a obtenção de novos materiais, a fim de acompanhar esta crescente demanda. A criação de novos dispositivos depende, em geral, da obtenção de materiais que possam ser sintetizados, sem que haja a necessidade de utilização de condições especiais de síntese.

Com isso, neste trabalho foram obtidas estruturas cristalinas de titanatos e zirconatos de bário dopados com a terra rara európio (Eu) por intermédio do método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM). Foram utilizadas as técnicas de caracterização, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman (FT-Raman), Espectroscopia de Reflectância no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) e Fotoluminescência (FL), com intuito de verificar a influência do dopante Eu sobre as características ópticas e estruturais nos materiais. Assim, foi realizado um estudo correlacionando as técnicas de caracterização que permitiram uma avaliação das propriedades fotoluminescentes e da organização estrutural destes materiais. Os espectros de DRX mostraram que ambos os compostos podem ser obtidos, na fase cristalina a partir de um minuto de tratamento em HAM, sendo o zirconato de bário (BZ) de fase cúbica e o titanato de bário (BT) de fase tetragonal. A espectroscopia Raman foi uma ferramenta importante para caracterizar os compostos a curta distância de acordo com os tempos de síntese das amostras e da concentração de Eu. Por intermédio das medidas de UV-Vis verificou-se a presença de estados intermediários na região do “gap” gerados por defeitos estruturais nos compostos e a inserção dos íons Eu^{3+} nas redes cristalinas de BZ e BT. Os materiais sintetizados quando excitados em 350,7 nm apresentaram emissões de banda larga na região do visível, havendo variação de intensidade das bandas relativas às luminescências das matrizes com a variação da concentração de Eu^{3+} , assim como variações nas intensidades relativas às emissões provenientes da terra rara em questão. Por fim, a microscopia eletrônica de varredura permitiu visualizar a morfologia das amostras, bem como avaliar o tamanho das partículas.

Palavras-chave: titanato de bário, zirconato de bário, método hidrotérmico assistido por micro-ondas, terras raras, európio.

Effect of rare earths on the optical properties of BaMO₃ (M = Zr, Ti).

Abstract

The need for materials with luminescence increases with technological development, which grows every day. For this, it becomes necessary the obtention of new materials in order to follow this growing demand. The creation of new devices depends, in general, from obtaining materials that can be synthesized without the need to use special conditions of synthesis.

Thus, in this work crystal structures of barium titanate and barium zirconate doped with rare earth europium (Eu) were obtained through the hydrothermal method assisted by microwave (HAM). The characterization techniques used were X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy (FT-Raman), Reflectance Spectroscopy on Ultraviolet and Visible (UV-Vis) and Photoluminescence (PL), in order to verify the influence of doping on the synthesized materials. Thus, a study correlating the characterization techniques that have allowed an evaluation of the photoluminescent properties and structural organization of these materials was necessary. XRD spectra showed that both materials can be obtained in crystalline phase from one minute of treatment on HAM, giving barium zirconate (BZ) in cubic phase and barium titanate (BT) in tetragonal phase. Raman spectroscopy has been an important tool to characterize the compounds in short distance according to the time of synthesis and Eu concentrations. By means of UV-Vis measurements the presence of intermediate states were observed in the region of gap generated by structural defects in the compounds and the insertion of Eu³⁺ ions in the crystalline lattice of BZ and BT. The synthesized materials, when excited at 350.7 nm, showed a broadband emission in the visible region, with a variation of intensity of broad bands relative to the luminescence of the matrices by varying the concentration of Eu³⁺, as well as intensity variations on emissions from the rare earth in question. Finally, scanning electron microscopy allowed the visualization of the morphology of the samples and the evaluation of the particle sizes.

Keywords: barium titanate, barium zirconate, hydrothermal microwave method, rare-earth elements, europium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos	20
Figura 1.2	Distorções da cela unitária da estrutura cúbica para as estruturas com simetrias monoclinica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e triclinica	21
Figura 1.3	Estrutura perovskita ideal no caso particular do BaZrO_3	21
Figura 1.4	Representação do espectro eletromagnético	26
Figura 1.5	Processo de excitação (a), decaimento não radiativo (b) e decaimento radiativo (c) para um material	30
Figura 1.6	Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+}	34
Figura 1.7	Representação dos “clusters” (a) TiO_5 e ZrO_5 , (b) TiO_6 e ZrO_6	36
Figura 1.8	Modelos de emissão fotoluminescente: a) Modelo de Blasse, b) Modelo de Korzhik e c) Modelo de Leonelli	36
Figura 1.9	Representação do Modelo de Banda Larga: (a) antes da excitação, (b) excitação – formação de STE e (c) após a excitação – recombinação elétron ($\bullet$) e buraco (o)	37
Figura 3.1	Representação esquemática do reator hidrotermal disposto sobre um forno de microondas doméstico.	42
Figura 4.1	Padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos, sintetizados em 140°C	47
Figura 4.2	Padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos, sintetizados em 140°C	48
Figura 4.3	Padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ puro, (b) BZ:Eu 0,5% , (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0% tratadas termicamente a 140°C através do método HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos	49
Figura 4.4	Padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) BT puro, (b) BT:Eu 0,5% , (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0% tratadas termicamente a 140°C através do método HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos	50
Figura 4.5	Espectros de FT-Raman para os pós de BZ obtidos com diferentes tempos: (a) 0 minuto, (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos	52
Figura 4.6	Espectros de FT-Raman para os pós de BZ obtido com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,0% Eu^{3+} , (b) 0,5% Eu^{3+} , (c) 1,0% Eu^{3+} , (d) 2,0% Eu^{3+} e (e) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos	53
Figura 4.7	Espectros de FT-Raman para os pós de BT obtidos com diferentes tempos: (a) 0 minuto, (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos	53
Figura 4.8	Espectros de FT-Raman para os pós de BT obtido com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,0% Eu^{3+} , (b) 0,5% Eu^{3+} , (c) 1,0% Eu^{3+} , (d) 2,0% Eu^{3+} e (e) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por 4 minutos	54
Figura 4.9	Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos do “gaps” através da curva para o BZ tratado por 4 minutos através do método HAM	56
Figura 4.10	Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos do “gaps” através da curva para o BT tratado por 4 minutos através do método HAM	56

Figura 4.11	Espectros de reflectância para os pós de BZ obtidos com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,5% Eu^{3+} , (b) 1,0% Eu^{3+} , (c) 2,0% Eu^{3+} e (d) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos	58
Figura 4.12	Espectros de reflectância para os pós de BT obtidos com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,5% Eu^{3+} , (b) 1,0% Eu^{3+} , (c) 2,0% Eu^{3+} e (d) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos.	59
Figura 4.13	(A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO_3 obtidos em 0, 1, 2, 4, 8 e 16 minutos. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos	60
Figura 4.14	(A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO_3 obtidos em 0, 1, 2, 4, 8 e 16 minutos. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos	60
Figura 4.15	(A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a 140°C através do método HAM por 1 minuto com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ 1, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0%	62
Figura 4.16	(A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a 140°C através do método HAM por 2 minutos com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ 2, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0%	62
Figura 4.17	(A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO_3 tratados termicamente a 140°C através do método HAM por 4 minutos com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ 4, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0%	63
Figura 4.18	(A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 140°C através do método HAM por 1 minuto com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) BT 1, (b) BT:Eu 0,5%, (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0%	64
Figura 4.19	(A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 140°C através do método HAM por 2 minutos com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) BT 2, (b) BT:Eu 0,5%, (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0%	64
Figura 4.20	(A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO_3 tratados termicamente a 140°C através do método HAM por 4 minutos com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) BT 4, (b) BT:Eu 0,5%, (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0%	65
Figura 4.21	Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO_3 obtidos em (a) 0 (sem tratamento hidrotérmico por micro-ondas), (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos	67
Figura 4.22	Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO_3 com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, e (d) 4,0% obtidos em 1 minuto	68
Figura 4.23	Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO_3 com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, e (d) 4,0% obtidos em 2 minutos	68

Figura 4.24	Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO ₃ com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, e (d) 4,0% obtidos em 4 minutos	68
Figura 4.25	Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO ₃ obtidos em (a) 0 (sem tratamento hidrotérmico por micro-ondas), (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos	69
Figura 4.26	Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO ₃ com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, e (d) 4,0% obtidos em 1 minuto	69
Figura 4.27	Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO ₃ com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, e (d) 4,0% obtidos em 2 minutos	70
Figura 4.28	Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO ₃ com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, e (d) 4,0% obtidos em 4 minutos	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Reagentes utilizados	39
Tabela 2	Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT sem európio	57
Tabela 3	Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT dopadas com Eu e obtidas em 1 minuto	57
Tabela 4	Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT dopadas com Eu e obtidas em 2 minutos	57
Tabela 5	Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT dopadas com Eu e obtidas em 4 minutos	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

BaTiO ₃	titanato de bário
BT	titanato de bário
BaZrO ₃	zirconato de bário
BZ	zirconato de bário
T _c	temperatura de Curie
BaCO ₃	carbonato de bário
TiO ₂	dióxido de titânio
HC	método hidrotérmico convencional
HAM	método hidrotérmico assistido por micro-ondas
“gap”	região proibida entre a BV e a BC
Eu	europio
M-O	micro-ondas
eV	elétron-volt
MBL	Modelo de Banda Larga
BT:Eu	titanato de bário e europio
BT: 0,5%Eu	titanato de bário dopado com 0,5mol% de europio
BT: 1,0%Eu	titanato de bário dopado com 1,0mol% de europio
BT: 2,0%Eu	titanato de bário dopado com 2,0mol% de europio
BT: 4,0%Eu	titanato de bário dopado com 4,0mol% de europio
BZ:Eu	zirconato de bário e europio
BZ: 0,5%Eu	zirconato de bário dopado com 0,5mol% de europio
BZ: 1,0%Eu	zirconato de bário dopado com 1,0mol% de europio
BZ: 2,0%Eu	zirconato de bário dopado com 2,0mol% de europio
BZ: 4,0%Eu	zirconato de bário dopado com 4,0mol% de europio
FL	fotoluminescência
BC	banda de condução
BV	banda de valência
PTFE	politetrafluoretileno
DRX	difração de raios-X
FT-Raman	espectroscopia Raman
UV–Vis	espectroscopia de na região do Ultravioleta e do Visível.
E _g	energia do “gap”

FE-SEM	microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
m	metro
cm	centímetro
mm	milímetro
μm	micrômetro
nm	nanômetro
s	segundo
λ	comprimento de onda
E	energia dos fótons
MHz	mega hertz
GHz	giga hertz
W	watt
α	absorbância da amostra
T	transmitância da amostra
x	espessura da amostra
ρ	refletividade intrínseca
R	refletância do pó

Sumário

1 Introdução.....	19
1.1 Estrutura cristalina.....	19
1.2 Estrutura perovskita.....	20
1.3 Características e métodos de obtenção.....	22
1.3.1 Titanato de bário.....	22
1.3.2 Zirconato de bário.....	24
1.4 Energia de micro-ondas.....	26
1.5 Luminescência.....	29
1.5.1 Aspectos teóricos.....	29
1.5.2 Terras raras.....	31
1.5.3 Európio.....	33
1.5.4 Emissão fotoluminescente em perovskitas.....	34
2 Objetivos.....	38
3 Procedimento experimental.....	39
3.1 Reagentes utilizados.....	39
3.2 Preparo BZ puro e dopado com európio.....	39
3.3 Preparo BT puro e dopado com európio.....	40
3.4 Dispositivo de micro-ondas.....	41
3.5 Caracterizações dos materiais.....	43
3.5.1 Difração de Raios-X.....	43
3.5.2 Espectroscopia Raman.....	43
3.5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível.....	43
3.5.4 Cálculo de “gap” óptico de energia.....	44
3.5.5 Fotoluminescência.....	45
3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.....	46
4 Resultados e discussão.....	47
4.1 Difração de Raios-X.....	47
4.2 Espectroscopia Raman.....	51
4.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível: “Gap” óptico.....	55
4.4 Fotoluminescência	59
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	67
5 Conclusões.....	71
6 Sugestões para trabalhos futuros.....	73
7 Referências.....	74

1 Introdução

1.1 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos, moléculas ou íons que o constituem. Esse espaço é delimitado por arranjos de átomos, que definem a estrutura básica de um cristal. O cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades regularmente repetidas em curta, média e longa distância. Sendo assim, a estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de operações cristalográficas que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem [1].

Materiais podem ser amorfos, cristalinos ou apresentarem diferentes graus de ordenação. Muitas das propriedades observadas para as perovskitas, e, portanto, para titanatos e zirconatos, relacionam-se com a estrutura do material, principalmente no que se refere à sua organização. Portanto, é possível prever as propriedades desses materiais e suas possíveis aplicações com o conhecimento de seus graus de organização estrutural. Sendo assim, para estudar o grau de organização estrutural de um material é necessário estudar como o material está ordenado estruturalmente em curta, média e longa distância [2, 3].

Ordem estrutural a curta distância é usualmente utilizado para descrever a ordem de um material, que consiste em um átomo e seus vizinhos mais próximos, até poucos angstroms de distância, sendo que todos os sólidos e líquidos possuem alguma estrutura nesta escala. Ordem estrutural à longa distância persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. A característica mais marcante de sólidos cristalinos é a presença de uma rede cristalina altamente organizada, isto é, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico e essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural a longa distância.

Alguns materiais podem possuir ordem a curta e a longa distância sem que, apresentem a estrutura completamente ordenada [4]. O empacotamento atômico em regiões que apresentem desordem à média distância pode ser entendido como uma região em que existem pequenas distorções na estrutura cristalina [5]. A Fig. 1.1 ilustra a ordem estrutural (a) em curta distância, (b) média distância e (c) longa distância para o caso particular dos titanatos.

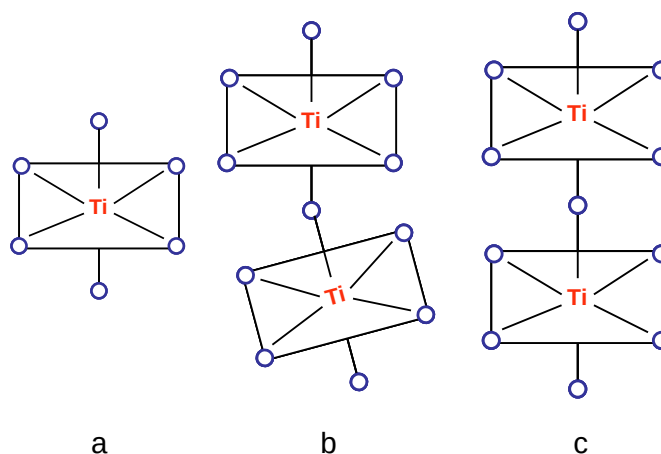


Figura 1.1: Representação da ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos [5].

Ainda não há uma única técnica que possui com satisfação todas as informações a respeito do ordenamento nessas três escalas. Portanto, é necessário avaliar o comportamento do material por intermédio de diversas técnicas para que, com a soma dos resultados, seja possível avaliar a ordem-desordem estrutural em um material. Há uma grande importância no conhecimento da ordenação da estrutura dos materiais, pois essa influi diretamente nos resultados de FL.

1.2 Estrutura perovskita

O titanato de bário e o zirconato de bário são materiais sólidos pertencentes à família das perovskitas. As perovskitas são muito utilizadas em diversas aplicações e como exemplo desses sólidos temos os CaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 e uma série de outros compostos. A maioria dos compostos de fórmula molecular ABO_3 tem estrutura do tipo perovskita, nome derivado do mineral CaTiO_3 , que era comumente chamado de perovskita. Idealmente, a estrutura esperada para uma perovskita é a cúbica, mas poucas apresentam essa estrutura em temperatura ambiente, muitas a assumem em altas temperaturas [6]. Distorções da cela unitária da estrutura cúbica para as estruturas com simetrias monoclinica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e triclinica são conhecidas e algumas dessas distorções são ilustradas na Fig. 1.2 [7].

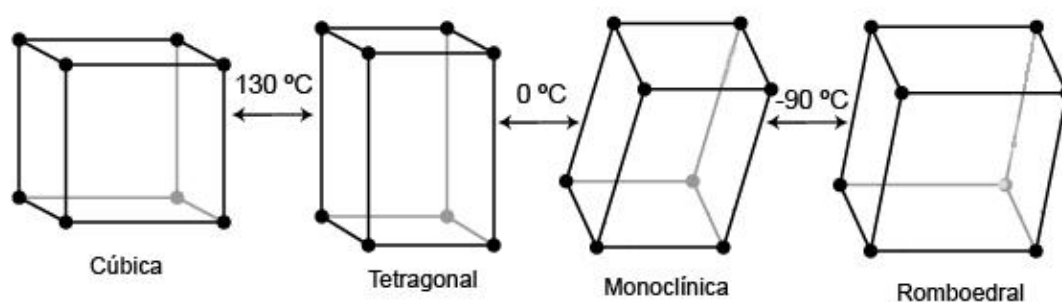


Figura 1.2: Distorções da célula unitária da estrutura cúbica ideal para as estruturas com simetrias tetragonal, monoclinica e romboédrica com transições de temperatura para o BaTiO₃ [7].

Essas distorções da célula unitária ocorrem devido à tensão provocada por diferentes modificadores de rede na estrutura que é distorcida, resultando em uma polarização elétrica no cristal [8-10]. A presença dessa polarização no cristal faz com que a estrutura perovskita esteja intimamente relacionada aos materiais que mostram propriedades elétricas e ópticas interessantes [11]. Portanto, a estrutura perovskita é, em parte, responsável pela determinação de propriedades estruturais básicas e estabilidade de fase de alguns importantes óxidos [12].

Na estrutura perovskita ideal, o átomo B (cátion) ocupa o centro do cubo, sendo rodeado por 6 átomos de oxigênio (O) e o átomo A (cátion) ocupa os vértices do cubo sendo rodeado por 12 átomos de O, tal como observado na Fig. 1.3 [6].

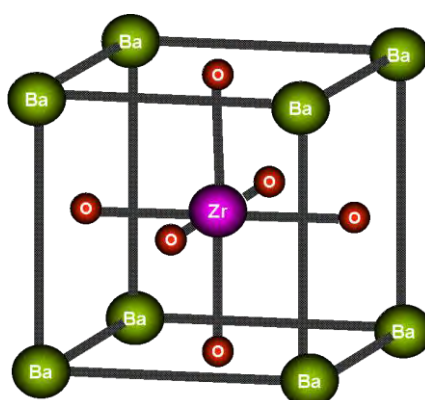


Figura 1.3: Estrutura perovskita ideal no caso particular do BaZrO₃.

Em relação à estrutura cristalina, o cátion A é o modificador de rede e o cátion B o formador de rede. Na formação de uma rede cristalina de óxidos complexos do

tipo perovskita, há dois ou mais formadores e seus modificadores. Considerando o titânio ou o zircônio como formador das redes, se obtêm as classes dos titanatos, ATiO_3 , e dos zirconatos, AZrO_3 , em que A, neste trabalho, é representado por Ba^{2+} . A utilização desses materiais se baseia em suas propriedades dielétricas, ferroelétricas, piezelétricas, piroelétricas e ópticas.

Nas diversas aplicações possíveis das perovskitas, e, portanto dos titanatos e zirconatos, pode-se citar detectores de infravermelho, displays sólidos, sensores piro e piezelétricos, memórias não voláteis, memórias de acesso dinâmico randômico, equipamentos para micro-ondas, equipamentos eletro-ópticos e ópticos integrados [8, 13, 14]. Também podem ser empregados na obtenção de aparatos óptico-eletrônicos aplicáveis no desenvolvimento de diodos emissores de luz (LED) ou diodos lasers [5]. Neste contexto, nota-se um interesse cada vez maior na busca de materiais com propriedades ópticas ativas.

No presente trabalho foram estudadas as perovskitas BaTiO_3 (BT) e BaZrO_3 (BZ), considerando-se mais especificamente suas propriedades estruturais e ópticas.

1.3 Características e métodos de obtenção

1.3.1 Titanato de bário

O titanato de bário, BT, é a espécie tipo perovskita mais estudada, o interesse nesse material surge devido ao fato desta espécie possuir grandes constantes dielétricas e coeficientes de óptica não-linear [13,14]. Este composto apresenta estrutura tetragonal com temperatura de Curie (T_c), em torno de 120°C , acima da qual passa a apresentar somente estrutura cúbica [7, 15]. Suas propriedades dielétricas ocorrem devido às excelentes propriedades ferroelétricas, piezelétricas e térmicas do BT que dependem fortemente do tamanho de grão e da densidade de partículas [15-18]. Suas respostas ferroelétricas estão ligadas à polarização da rede do BT, em virtude do deslocamento do cátion metálico Ti, com maior polarização na direção $\{111\}$ [19].

Com isso, o BT encontra uma vasta gama de aplicações em, por exemplo, dispositivos óptico-eletrônicos, como matéria-prima para a camada dielétrica de capacitores cerâmicos de multi-camada [20] e como materiais dielétricos típicos para

o desenvolvimento de materiais com absorção eletromagnética na região das micro-ondas [21, 22].

Tradicionalmente, o BT é preparado por intermédio de reação em estado sólido que requer a utilização do moinho de bola (atritor) para misturar carbonato de bário (BaCO_3) ou óxido de bário e dióxido de titânio (TiO_2). Essa mistura é então calcinada em altas temperaturas, geralmente, acima de 1000°C para induzir a transformação da estrutura cúbica para a estrutura tetragonal. No entanto, esse BT preparado em altas temperaturas apresenta algumas desvantagens, tais como tamanho grande de partícula ($2\text{-}5\ \mu\text{m}$) e um alto teor de impurezas, o que resulta em repetidos processos de calcinações e moagens.

Vários outros métodos químicos em baixas temperaturas, tal como processamento sol-gel [23], método dos precursores poliméricos [3] e método solvotérmico [24], são bastante usados para preparar os pós de BT, mas a maioria desses métodos resultam em estrutura cúbica, que não é a melhor estrutura para a aplicação. O método de tratamento hidrotérmico convencional (HC) é atraente para a síntese de pós de BT, pois seus efeitos combinados da temperatura, do solvente e da pressão sobre o equilíbrio de reação iônica podem estabilizar os produtos desejáveis enquanto inibi a formação de compostos indesejáveis. O HC também torna possível a preparação do pó de BT em uma única etapa de processamento e não requer aparelhos elaborados ou reagentes caros [25-30].

Christensen e pesquisadores [28] relataram que pós de BT tetragonais podem ser obtidos diretamente por intermédio do método HC na temperatura de 400°C . Anos depois, Dutta e pesquisadores [25] relataram que o pó tetragonal de BaTiO_3 pode ser preparado via HC em temperaturas tão baixas quanto 240°C , mas com viabilidade somente após estarem na presença de ânions cloreto por vários dias, e, contudo, os pós resultantes desse estudo possuem tamanhos de partícula sub-micrométricos e milimétricos. Wu e pesquisadores conseguiram obter o BT tetragonal em temperaturas inferiores a 220°C e em ausência de íons como os íons cloretos, mas o tratamento hidrotérmico teve durabilidade de vários dias [26]. Mais recentemente, partículas de BT com fase tetragonal foram sintetizadas em 240°C no prazo de 12 h em solução muito básica de hidróxido alcalino [29]. Contudo, para remover completamente as impurezas de íons de metais alcalinos, uma exaustiva lavagem é necessária, e esta, pode levar a uma deficiência de bário [30].

Uma alternativa às formas de obtenção do BT foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), desenvolvido por Komarneni e pesquisadores [31], que mostrou vantagens sobre o método HC em termos de redução do tempo de cristalização e de melhor eficiência energética. Os processos via HAM, encontrados na literatura, são, em sua maioria, mais rápidos em comparação com outros métodos, mas a maioria das estruturas geradas também encontravam-se em fase cúbica [32, 33]. Ma e pesquisadores [27] relataram pela primeira vez o estudo sobre a preparação direta de BT tetragonal pelo método HAM. Os experimentos foram realizados em 170°C por vários dias com TiO_2 , cloreto de bário e hidróxido de sódio como precursores. Mais de dez anos após este experimento, Moreira e pesquisadores [34] obtiveram BT de fase tetragonal pelo método HAM em tempos de até dez minutos e temperatura de 140°C, com o intuito de estudar suas propriedades luminescentes. Ou seja, a síntese de BT com fase tetragonal foi realizada via método rápido e requer temperaturas amenas em comparação com os outros métodos.

Devido à grande importância e à vasta aplicabilidade dessa perovskita é de grande interesse promover sua dopagem com terras raras para estudos de novas propriedades. As propriedades óticas do BT quando dopado com terras-raras foram pouco estudadas na literatura, com isso, surge o interesse de estudos mais aprofundados relacionados com essas propriedades, tendo que as terras raras apresentam propriedades óticas aplicáveis.

1.3.2 Zirconato de bário

Assim como o titanato de bário, o zirconato de bário também é um óxido perovskita de grande interesse científico e tecnológico, pois possui interessantes propriedades, sendo algumas delas; ferroelétricas, piroelétricas, piezoelétricas, dielétricas e catalíticas [7, 35-38]. Devido ao fato do BZ ser bom condutor de prótons em altas temperaturas, pode ser usado nas áreas de células de combustível, eletrólise e separação de hidrogênio [39]. É um material promissor para aplicações em sensores de umidade [40], e por ser um bom material dielétrico é aplicado em comunicações sem fio (wireless) e em dispositivos na indústria de micro-onda [41, 42].

Os primeiros princípios de cálculos computacionais, baseados na teoria da densidade funcional, têm sido empregados sobre este material para investigar a natureza dos seus níveis de estado e suas correspondentes propriedades dielétricas [43], o estudo termodinâmico de formação de defeitos e as suas propriedades vibracionais, tanto para o BZ puro [44, 45], quanto para o BZ quando dopado [46].

BZ é um óxido cúbico que não sofre transições de fase na faixa de 4-1600 K [45] e possui uma elevada permissividade dielétrica de cerca de 30 e um “gap” de banda razoavelmente larga em comparação com outros óxidos, de 5,3 eV [47]. É um material cerâmico com alto ponto de fusão e, portanto, possui extensa utilidade funcional como material inerte de cadinho para reação de sinterização de supercondutores [48]. Vários métodos têm sido utilizados para preparar zirconatos metálicos, como co-precipitação seguida de calcinação [49], sol-gel [50], precursores poliméricos [38, 51] e combustão em uma etapa [52]. No entanto, alguns destes procedimentos de síntese continuam a exigir um tratamento de calcinação para transformar um precursor homogêneo em um óxido cristalino de uma só fase. O método sol-gel, *via* rota de oxalato ou de citrato, produzem pós de BZ com tamanho de grãos muito pequenos, no entanto, muitos destes métodos requerem solventes orgânicos, que devem ser reciclados [53]. Recentemente, a possibilidade de obtenção de BZ sub-micrométrico e cristalino por precipitação em solução básica em temperaturas abaixo de 100 °C foi examinado pelo Boschini e pesquisadores [54]. Ao longo das últimas décadas a síntese, *via* HC, tem sido desenvolvida a fim de se obter pós de óxidos nanométricos [55, 56] devido ao fato desse método ser mais rápido e menos dispendioso em comparação com outros métodos. Recentemente, pós de BZ microcristalinos [57] e nanométricos [56] foram obtidos utilizando HC sob condições supercríticas. Ainda utilizando o HC, Lu e pesquisadores discutiram a evolução da arquitetura do BZ desde a forma truncada dos decaoctaédros até sua forma esférica, numa rota onde houve aumento do teor de etanol em solução precursora de água [58]. Além disso, esses autores sugeriram que há dependência das emissões fotoluminescentes com as formas obtidas dos microcristais de BZ dopados com Eu.

Os métodos HC e HAM são semelhantes por serem métodos hidrotérmicos, comparando os resultados de materiais obtidos por intermédio desses métodos, é possível observar, que na maioria dos casos, o processo HC requer maior tempo de processamento [59]. Komarmeni e pesquisadores [31, 60] introduziu o método HAM

para a síntese de diversos pós eletro-cerâmicos, comprovando que o método utiliza baixas temperaturas e tempos curtos de síntese. Um ano depois, os mesmos autores desenvolveram a síntese de óxidos de perovskita e obtiveram materiais como o BZ que apresentou morfologia esférica com tamanho de partícula entre 0,1-0,5 μm . Recentemente, o uso do aquecimento por micro-ondas foi comprovado ser eficaz na preparação de compostos cerâmicos [61-63] com méritos que demonstram que o método HAM realmente é um dos mais eficientes, versáteis e com alto custo efetivo para se obter os materiais pretendidos em sua forma cristalina, monofásica, em temperaturas mais baixas e em menores tempos de reação em relação aos métodos já utilizados.

Portanto, obter BZ dopado com Eu via HAM é atrativo, pois une esse método de síntese com muitas vantagens para obtenção de um material com alta estabilidade térmica e química com a terra rara Eu, que possui intensa emissão na região vermelha do espectro eletromagnético, podendo resultar em um possível dispositivo óptico eletrônico ou tela plana de televisores [64].

1.4 Energia de micro-ondas

A radiação eletromagnética é onda em movimento composta por um campo elétrico e um campo magnético (campo eletromagnético) com seus vetores perpendiculares ao eixo de propagação e entre si. As micro-ondas (M-O) são radiações eletromagnéticas não ionizantes, cuja frequência está compreendida entre 300 MHz e 300 GHz e seu comprimento de onda varia de 1 mm a 1 m. Essa grande faixa no espectro eletromagnético (Fig. 1.4) resulta em diversas aplicações dessas M-O, em função da frequência utilizada, como por exemplo em radares civis, aparelhos celulares, fornos domésticos e muitos outros dispositivos utilizados no cotidiano de pessoas em todo mundo.

Os fornos de M-O comerciais fabricados para uso doméstico ou para laboratórios empregam, na maioria dos casos, M-O na frequência de 2.450 MHz. Os fornos de M-O domésticos começaram a ser fabricados no fim da década de 60, mas foi na metade da década de 80 que cientistas começaram a utilizá-los nos laboratórios de pesquisa.

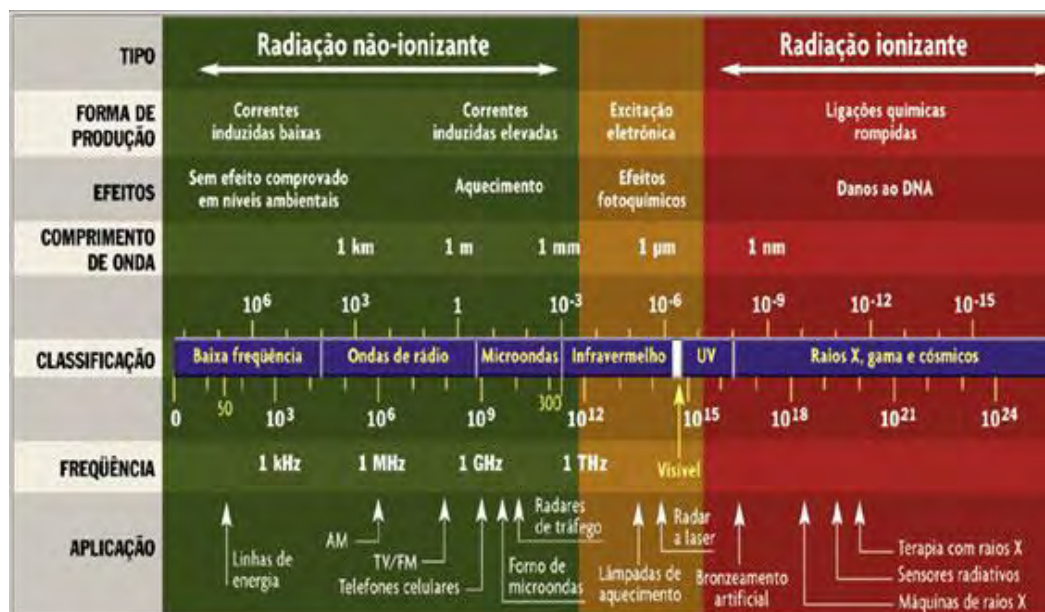


Figura 1.4: Representação do espectro eletromagnético.

O uso da energia de micro-ondas para o processamento de materiais possui potencial para oferecer vantagens quanto à redução do tempo de processamento [31, 65], resultando em economia de energia, pois influi nas barreiras de rotação interna em nível molecular facilitando a cinética da reação em direção a configurações mais estáveis.

Um dos aspectos primordiais para uma síntese em HAM é a capacidade específica do composto (solvente ou reagente) de absorver a energia da radiação de microondas e convertê-la em calor [66]. De maneira geral, estes efeitos decorrem do acoplamento direto das moléculas de água com o campo eletromagnético na região das micro-ondas. A energia de micro-ondas é transmitida diretamente ao material por intermédio de interações moleculares com o campo eletromagnético e é convertida de energia eletromagnética em energia térmica. A irradiação por M-O induz a uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo da água com o campo elétrico oscilante externo [66, 68], como resultado as partículas migram ou giram por toda a solução. Estas forças aplicadas mudam de direção $2,45 \times 10^9$ vezes por segundo (2,45 GHz), que corresponde à frequência de ressonância da molécula de água. Um líquido ou “cluster” hidratado não é capaz de responder instantaneamente à direção variável do campo oscilante externo. Conseqüentemente, parte da energia do campo eletromagnético incidente é convertida em calor, resultando em um aquecimento volumétrico e homogêneo [69].

O aquecimento que ocorre no processamento térmico convencional é diferente, pois a energia é transferida ao material por radiação, convecção e condução [71], sendo assim, nessa transferência de energia surge um gradiente de temperatura e o aquecimento não é efetivo [72].

Como a estrutura molecular afeta a capacidade das M-O ao interagir com materiais e transferir energia quando esses materiais possuem diferentes propriedades dielétricas, as M-O podem interagir seletivamente com o material de maior perda dielétrica. Portanto, as propriedades do campo eletromagnético, a composição química do material a ser processado, as mudanças estruturais que ocorrem durante o processamento, o tamanho e o formato do objeto a ser aquecido, a física das interações entre o material e as M-O devem ser levadas em consideração no processamento por M-O [72, 73]. Mas, o efeito das microondas na síntese de materiais é ainda controverso e pouco compreendido, pois os fenômenos envolvidos são difíceis de serem claramente determinados e explicados [74]. Diferentes hipóteses têm sido sugeridas para explicar a eficiência do método HAM na síntese de materiais [67].

Komarneni e pesquisadores foram os pioneiros a trabalhar com a rota de síntese hidrotérmico de micro-ondas para vários tipos de materiais na forma de pós cristalinos [31, 60]. Ravichandran e pesquisadores estudaram a síntese e caracterização de aluminatos de alcalinos terrosos ativados por Eu^{2+} , por intermédio da técnica de irradiação de micro-ondas, e esses materiais apresentaram excelentes propriedades ópticas [75]. Devido ao fato do uso do aquecimento por M-O ser eficaz na preparação de compostos cerâmicos [33, 61-63, 75] com diversos méritos, como; variações no comportamento cinético, baixas temperaturas e redução do tempo de reação, controle do tamanho das partículas e de agregação durante o processo, assim como surgimento de novas e interessantes propriedades [31, 63], pesquisas realizadas pelo nosso grupo, LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica), expandiram significativamente, comprovando que o método HAM realmente é um dos mais eficientes para se obter materiais cristalinos, monofásicos em escala de micro e/ou nanômetros e em temperaturas amenas e em menores tempos de reação [4, 70, 76]. Moreira e pesquisadores [34] propuseram uma nova rota para obter nano-partículas poli-cristalinas e fotoluminescentes de BaTiO_3 por método hidrotérmico em 140°C por 10, 20, 40, 80 e 160 minutos sobre pressão constante de 2,5 bar e observaram que as micro-ondas tem efeitos efetivos sobre a

FL de nano-partículas de BaTiO_3 em baixas temperaturas. Cavalcante e pesquisadores [77] estudaram a síntese de BaMoO_4 , em baixo tempo de síntese pelo método HAM e observaram uma alta emissão fotoluminescente. Eles sugerem que as micro-ondas possuíram um papel importante para a formação de defeitos estruturais que levaram à alta emissão em temperatura ambiente. Sczancoski e pesquisadores [78, 79] estudaram a síntese de SrMoO_4 e SrWO_4 por HAM e observaram o crescimento de micro-octaedros com emissão de FL na região do verde.

Com base nos resultados das pesquisas realizadas, que mostraram as vantagens do método HAM relacionadas, principalmente, aos baixos tempos de síntese e às temperaturas amenas, este foi o método escolhido para a preparação dos materiais propostos.

1.5 Luminescência

1.5.1 Aspectos teóricos

Materiais luminescentes fazem parte de nosso cotidiano. Deparamo-nos com esses materiais nas telas de televisores e computadores, nos exames de raios-X e em diversos dispositivos, como: “displays” de relógio, celulares, componentes de fibras-ópticas e painéis eletrônicos. A emissão desses materiais, em temperatura ambiente, favorece sua utilização em tecnologias aplicáveis ao nosso cotidiano.

Material luminescente é aquele que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética, além da radiação térmica. Esta radiação é emitida principalmente na região do visível, mas também podem ser observadas em outras regiões espectrais como a do ultravioleta e do infravermelho. Esse processo de emissão de luz, ou radiação eletromagnética, por intermédio da conversão de energia, é conhecido como luminescência [1]. Tal processo está ilustrado na Fig. 1.5, no qual a radiação de excitação é absorvida pelo íon ativador, levando-o ao estado excitado. Os elétrons possuem a tendência de retornarem ao estado fundamental e com isso, emitem radiação eletromagnética, que é o processo radiativo. Processo no qual ocorre um decaimento (transição entre dois estados eletrônicos) com energia suficientemente grande para que não seja absorvida pelas vibrações de rede, emitindo assim um fóton de energia definida (quantizada) e

correspondente à diferença de energia existente entre os estados E_4 a E_2 , E_3 a E_0 ou E_3 a E_1 , originando um processo multifotônico, resultando na luminescência. Porém, existe um processo competidor, denominado processo não-radiativo, que corresponde a transições eletrônicas entre estados muito próximos aos níveis de menor energia nas bandas de valência e condução, como no caso de E_2 para E_1 ou E_6 para E_5 em que a energia desprendida no processo de decaimento é integralmente transferida à rede cristalina por meio de vibrações fonônicas [80].

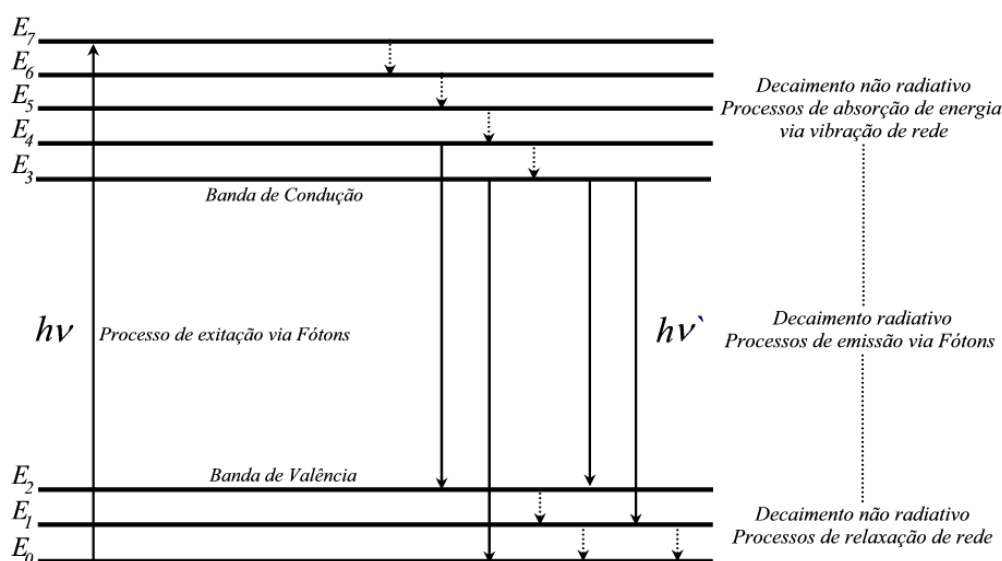


Figura 1.5: Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e decaimento fotoluminescente.

O fenômeno luminescente é classificado de acordo com a fonte excitante de energia. Os principais, entre muitos dos fenômenos luminescentes, são:

- (a) catodoluminescência – fenômeno que possui excitação promovida por um feixe de elétrons de alta energia;
- (b) eletroluminescência – fenômeno que possui excitação promovida por voltagem elétrica;
- (c) quimioluminescência – fenômeno que possui excitação promovida por reação química;
- (d) termoluminescência – fenômeno promovido por estímulo térmico de emissão luminescente que foi excitado por outro meio;
- (e) fotoluminescência – fenômeno que possui excitação promovida por radiação eletromagnética [80].

O fenômeno da FL inclui tanto a fluorescência, como a fosforescência. Elas se diferem pelo fato das transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolverem a mudança de spin eletrônico, o que resulta em um tempo curto de persistência, cessando quase que imediatamente ($<10^{-5}\text{s}$). Uma mudança de spin eletrônico, que acompanha as emissões fosforescentes, faz com que a radiação perdure por um tempo facilmente detectável, após o término da irradiação, freqüentemente vários segundos ou mais [81].

1.5.2 Terras-raras

Os lantanídeos correspondem aos 14 elementos que seguem o Lantânio, são os elementos químicos com número atômico variando de 58 (Cério) a 71 (Lutécio) e são os primeiros da tabela periódica a ter elétrons ocupando uma subcamada f, no caso a 4f. Juntamente com o lantânio, o escândio e o ítrio, integram os elementos mais conhecidos como terras raras. As características específicas das terras raras derivam de sua configuração eletrônica, e sua configuração fundamental pode ser representada por $(\text{Xe})4f^n5d^16s^2$ ($0 < n < 14$). Os íons trivalentes positivos, com configuração eletrônica $(\text{Xe}) 4f^n$, são em geral os mais estáveis e, portanto, mais importantes para o estudo da química das terras raras. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à sua fácil oxidação ao estado (+III). O Cério é o único lantanídeo suficientemente estável em solução aquosa no estado de oxidação (+IV) [82].

O fato da subcamada 4f ser mais interna radialmente do que as subcamadas cheias $5s^2$ e $5p^6$ confere a estes elementos características químicas e físicas bem peculiares e distintas em relação a outros metais. A subcamada incompleta de valência 4f é blindada da circunvizinhança pelas subcamadas cheias $5s^2$ e $5p^6$. Portanto, estes estados energéticos permanecem praticamente invariáveis para um dado íon em todos os seus compostos e em diferentes meios. Uma importante consequência, talvez a principal do ponto de vista químico, é que as interações com átomos vizinhos tendem a ser predominantemente iônicas. Outra consequência relevante, do ponto de vista físico, é que as transições eletrônicas intraconfiguracionais $f \rightarrow f$ (transições f-f) constituem um espectro de linhas finas, quase que invariavelmente de composto para composto, aproximando-se muito de um espectro atômico. Isso ocorre, pois os estados energéticos do íon permanecem

praticamente invariáveis em todos os seus compostos e em diferentes meios. Ao longo da série dos lantanídeos, o espectro das transições f-f varia desde o infravermelho próximo, passando pelo visível, até o ultravioleta. Sua variedade e caráter complexo ocorrem em função do grande número de níveis eletrônicos. Os níveis são rotulados pelos símbolos $^{2S+1}L_J$ em que s, l e j são respectivamente os números quânticos de momento angular de spin (+ e -), orbital (0, 1, 2, 3, correspondentes às letras s, p, d, f) e momento angular total (s + l). Cada nível J tem degenerescência de 2J+1 subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emissor.

Os diversos estados são originados devido à quebra de degenerescência da configuração eletrônica $4f^n$ em virtude da interação intereletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo ligante. Comparativamente, os grandes valores das constantes de acoplamento spin-órbita (1000 cm^{-1}) causam a quebra de degenerescência dos estados associados ao número quântico "J", tornando-os bem separados e discretos [83]. Há outros tipos de transições eletrônicas envolvendo os íons lantanídeos, as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$ (f-d) e as de transferência de carga [80] que, por serem interconfiguracionais, aparecem nos espectros como bandas largas. Quaisquer outras transições na região do UV-visível, que não sejam nenhuma das supracitadas, são transições estritamente de origem do composto hospedeiro do íon lantanídeo.

As transições 4f são proibidas pela regra de seleção de paridade ou Laporte, visto que quando os íons de terras raras se encontram em um ambiente centrossimétrico, a paridade das funções de onda dos orbitais envolvidos deve mudar no decorrer das transições eletrônicas, o que não ocorre durante as transições eletrônicas entre orbitais 4f. Algumas destas transições também são proibidas pela regra de seleção do spin, onde as transições ocorrem entre estados de multiplicidades diferentes. O relaxamento destas proibições se dá devido ao acoplamento spin-órbita e pela ação do campo cristalino, que permitem que as transições observadas no espectro ocorram por um mecanismo de dipolo-elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) visto que não existem estados energéticos puros.

A intensidade das transições eletrônicas entre os estados excitados e o fundamental depende diretamente dos mecanismos envolvidos nestas transições, que podem ser basicamente de dois tipos: dipolo-magnético forçado e dipolo-elétrico

forçado. A intensidade das transições que possuem um caráter de dipolo-magnético forçado, não depende do ambiente ao redor do íon de terra rara, no entanto, as transições que possuem um caráter de dipolo-elétrico forçado, possuem intensidade que depende do ambiente ao redor do íon.

As propriedades espectroscópicas das terras raras têm sido estudadas com base no deslocamento do campo cristalino dos subníveis $^2S+^1L_J$. Os íons Eu^{3+} ($4f^6$) e Tb^{3+} ($4f^8$) são os que apresentam maior intensidade luminescente. Contudo, o Eu^{3+} possui maior atenção, isto se deve ao fato do principal nível emissor do Eu^{3+} (5D_0) não ser degenerado (momento angular total $J=0$), o que acarreta em espectros de emissão mais fáceis de serem interpretados. A alta degenerescência dos níveis emissores dos demais íons torna difícil a interpretação dos seus espectros de emissão.

1.5.3 Európio

O Európio, descoberto na Dinamarca por Eugène-Anatole, em 1901, possui número atômico 63 e peso atômico de 151,96g, é um metal de transição interna, sendo o mais reativo do grupo das terras-raras.

Suas principais emissões observadas na região do visível ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os estados de menor energia $^7F_{0-6}$, podendo ser observadas também as transições a partir do estado $^5D_{1,2,3}$, como demonstra a Fig. 1.6. Com $J = 0$ no estado excitado, pode-se observar as bandas de emissão por dipolo elétrico forçado com $\Delta J = 0, 2, 4$ e 6 . Dentre elas, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é geralmente a mais intensa nos complexos sólidos (região de 610 nm). Sua intensidade, porém, pode ser alterada em até 100 vezes devido a diferentes interações químicas ao redor do centro metálico. A transição com $\Delta J = 1$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) é permitida por dipolo magnético forçado e está presente no espectro na região de 580 nm, sendo praticamente independente do campo ligante formado. Assim, estabelecendo-se uma relação entre a intensidade destas duas bandas na emissão do sistema é possível prever o ambiente químico em que o íon Eu^{3+} está associado, bem como a simetria existente.

A Fig. 1.6, apresenta uma peculiaridade que é a grande distância entre os níveis 5D_0 e 7F_J ($J = 0 \rightarrow 6$) quando comparamos com as distâncias entre os níveis superiores a 5D_0 e as distâncias entre os níveis 7F_J ($J = 0 \rightarrow 6$). Essa peculiaridade

faz com que as excitações que ocorrem acima de 5D_0 decaiam de forma não radiativa até este nível, e as excitações em 7F_6 ou inferior decaiam também de forma não radiativa até 7F_0 para muitos dos materiais que contêm Eu^{3+} [80].

Os níveis de energia envolvidos nas transições eletrônicas são não-degenerados. Seu estado emissivo mais baixo, 5D_0 , é 17.250 cm^{-1} acima do estado fundamental 7F_0 .

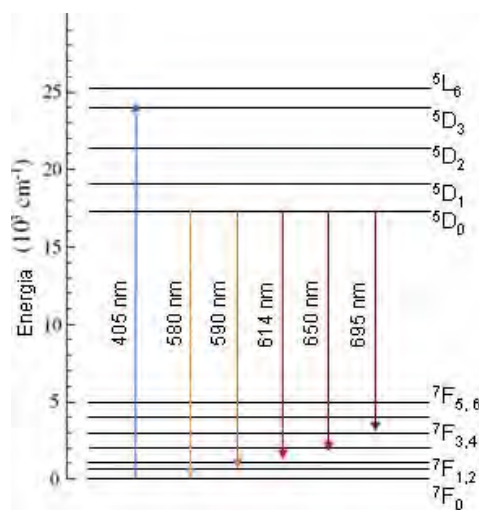


Figura 1.6: Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} .

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon Eu^{3+} [72].

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e 7F_2 são as mais importantes dos materiais contendo o íon Eu^{3+} . Além de serem as transições mais intensas, seus padrões de desdobramento permanecem relativamente simples mesmo em sistemas de baixa simetria.

1.5.4 Emissão fotoluminescente em compostos do tipo perovskita

Os compostos que apresentam estrutura do tipo perovskita foram extensivamente estudados desde meados do século XX, mas o foco desses estudos eram suas propriedades ferroelétricas. Somente na década de 1990 esses compostos começaram a ser estudados com foco em suas propriedades fotoluminescentes e em temperatura ambiente. Até a presente data, esses

compostos apresentavam luminescência em temperaturas criogênicas e no estado cristalino [84]. A propriedade de emitir luz sintonizável em temperatura ambiente favorece a utilização dessas perovskitas em tecnologias aplicáveis em nossa vida. A luminescência em temperatura ambiente em titanatos do tipo ABO_3 com estrutura desordenada foi estudada pela primeira vez por Pizani e pesquisadores no ano de 2000 [85]. Esses materiais apresentaram uma banda larga de emissão fotoluminescente, que conjuntamente com outros trabalhos [10, 86-88] propostos na mesma época, foi possível observar que esse tipo de composto pode apresentar defeitos estruturais que provocam a luminescência. Baseado em modelos matemáticos, Lanciote e pesquisadores [11] sugeriram que o material tipo perovskita estudado por eles apresentava desordem o suficiente para que se formassem estados eletrônicos dentro do “gap”, que é a zona proibida em um sistema cristalino. Longo [89], no ano de 2004, por intermédio de simulação computacional, mostrou que surgem novos estados dentro do “gap”, e, como consequência, há um menor “gap” óptico na estrutura assimétrica e esses novos estados seriam responsáveis pela emissão fotoluminescente.

Pontes e pesquisadores [10] estudaram a estrutura eletrônica de BaTiO_3 por intermédio de cálculos *AB initio* e eles concluíram que a emissão não ocorria devido à transição banda para banda do BaTiO_3 , pois a excitação utilizada foi de 488nm (2,52 eV) que não era o suficiente para atingir o valor do “gap” cristalino de 3,7 eV. Chegaram à conclusão que a emissão fotoluminescente ocorria devido à grande quantidade de defeitos superficiais ou à perda de ligação e defeitos intrínsecos que poderiam formar vários níveis de energia localizados dentro do “gap” proibido, atuando como centros de absorção ótica, que resulta em modificações nas propriedades do material.

Os resultados indicaram a presença de dois modos de coordenação diferentes para o BT e para o BZ. Para o titanato e o zirconato seriam o modo de coordenação penta-coordenado, TiO_5 e ZrO_5 ambos com estrutura piramidal de base quadrada e o hexa-coordenado, TiO_6 e ZrO_6 ambos com estrutura octaédrica [51, 89], como pode ser observado na Fig. 1.7 [5]. Esses dois tipos de modos de coordenação ocorrem devido à desordem estrutural no material que geram dois tipos de “cluster” diferentes, e estes, quando juntos, são responsáveis pela transferência de carga no material e geram a emissão FL nos titanatos e zirconatos.

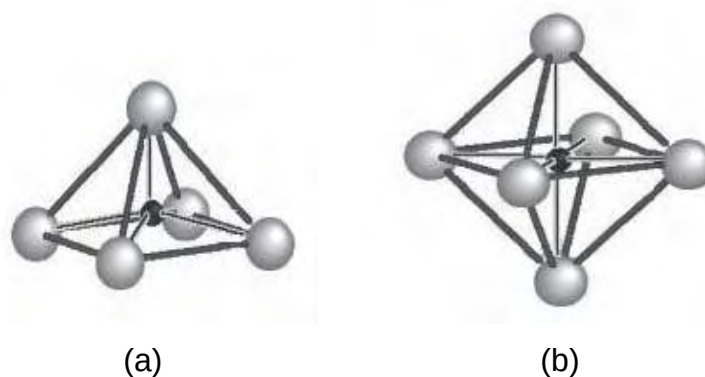


Figura 1.7: Representação dos clusters (a) TiO_5 e ZrO_5 , (b) TiO_6 e ZrO_6 .

Com base em observações recentes e nos modelos que surgiram durante as últimas décadas, resumidos na Fig. 1.8 [90-92], um novo modelo, o “Modelo de Banda Larga” que complementa os modelos já existentes, busca explicar a emissão fotoluminescente considerando a formação de vários níveis de energia localizados dentro do “gap” proibido.

Modelos	Antes do processo de excitação	Processo de excitação e decaimento
a) Modelo de Blasse Composto AB	Banda de condução (BC) Banda de valência (BV)	Excitação: $h\nu$ Decaimento não-radiativo Emissão: $h\nu'$
b) Modelo de Korzhik	Níveis localizados devido à vacância de oxigênio	Excitação: $h\nu$ Decaimento não-radiativo Emissão: $h\nu'$
c) Modelo de Leonelli	Níveis localizados devido a defeitos no cristal	Excitação: $h\nu$ e^- e h^+ auto-armadilhados STE Emissão: $h\nu'$

Figura 1.8: Modelos de emissão fotoluminescente: a) Modelo de Blasse, b) Modelo de Korzhik e c) Modelo de Leonelli.

O Modelo de Banda Larga (MBL), representado na Fig. 1.9 [93], considera a presença dos níveis intermediários de energia na estrutura antes da excitação (a), a excitação e a formação dos elétrons auto-armadilhados (b), o decaimento não-radiativo (c), bem como o decaimento com a recombinação elétron-buraco (d).

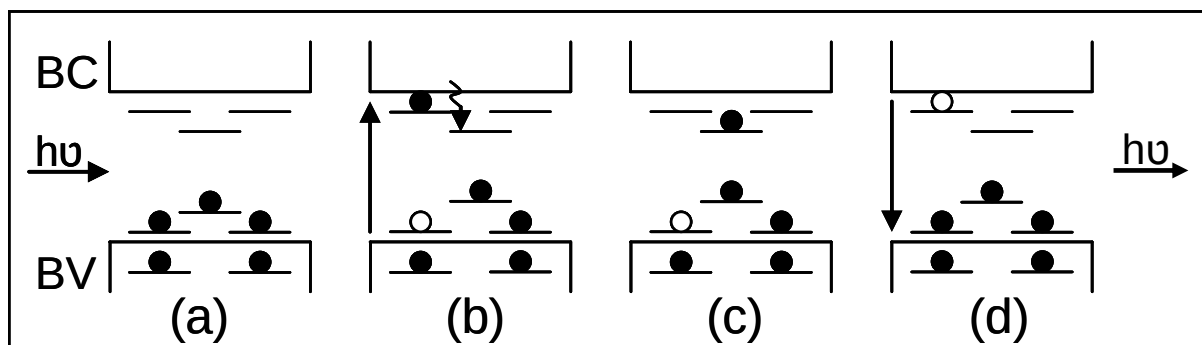


Figura 1.9: Representação do MBL: (a) antes da excitação, (b) excitação – formação dos elétrons auto-armadilhados, (c) decaimento não-radiativo e (d) após a excitação – recombinação elétron (•) e buraco (o) [93].

No MBL, a emissão de energia eletromagnética ocorre como resultado da recombinação do par elétron-buraco, esta recombinação é gerada devido à proximidade ou à presença de defeitos na estrutura cristalina [5], devido à formação de estados intermediários na região proibida do “gap”.

A presença da luminescência em sólidos inorgânicos requer a presença de aditivos ou de defeitos estruturais para que sejam criadas imperfeições, estas, podem ser atômicas e/ou moleculares, sendo que suas características dependem da natureza e da estrutura das mesmas, bem como dos estados eletrônicos do sólido e dos dopantes, assim como do tamanho e da forma da partícula. Os estados eletrônicos estão relacionados com a estrutura de bandas desse sólido, que são o resultado das imperfeições que geram as propriedades luminescentes. Por consequência, os materiais luminescentes são constituídos por uma matriz hospedeira, geralmente sais ou óxidos, (nesse estudo os óxidos foram BT e BZ) e um íon ativador, íons metálicos ou terras raras, denominados dopantes, (nesse caso a terra rara utilizada foi o Eu^{3+}).

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção dos compostos zirconato de bário e titanato de bário com diferentes concentrações dos cátions modificadores de rede por intermédio do método HAM e caracterizá-los, de tal forma, que seja possível avaliar como a presença desses cátions afetam a formação de defeitos estruturais e a ordem e desordem do sistema, no estudo, foi utilizado o íon európio como dopante. Dentro deste contexto, objetiva-se avaliar a influência dos cátions modificadores de rede nas propriedades ópticas do material, principalmente no que se refere à emissão fotoluminescente.

Portanto, os objetivos centrais, são:

- Verificar a influência das micro-ondas no tempo síntese, na preparação e nas propriedades estruturais dos materiais BZ e BT sem adição de terra-rara.
- Sintetizar e caracterizar os compostos $Ba_{1-x}Eu_xZrO_3$ e $Ba_{1-x}Eu_xTiO_3$, sendo $x = 0; 0,005; 0,01; 0,02$ e $0,04$ mol.
- Estudar a contribuição do íon Eu^{3+} nos materiais obtidos, principalmente em relação à ordem e desordem do sistema, por meio dos métodos de caracterização propostos.

3. Procedimento Experimental

3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nesse trabalho para a obtenção dos pós cerâmicos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Oxicloreto de zircônio (IV) octahidratado	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,50
Isopropóxido de titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Aldrich	97,00
Óxido de európio	Eu_2O_3	Aldrich	99,99
Cloreto de bário dihidratado	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99,90
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	99,50
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	99,50

3.2 Preparo do zirconato de bário puro e dopado com európio

O BZ foi preparado através da mistura das seguintes soluções:

- 0,01 mol de oxicloreto de zircônio octahidratado em 25,0 mL de água deionizada previamente ebulida;
- 0,01 mol de cloreto de bário dihidratado em 25,0 mL de água deionizada previamente ebulida.

A essas soluções, já contidas em um mesmo béquer, sob agitação, foi adicionado 50,0 mL de solução de hidróxido de potássio de concentração 6,0 mol/L.

Ao atingir homogeneidade a solução resultante foi transferida para um copo de Teflon com volume total de 110 mL, que foi inserido no interior da célula hidrotermal, também de Teflon.

O equipamento hidrotermal assistido por micro-ondas foi programado para chegar à temperatura de 140°C em 1 minuto e os tempos de síntese do zirconato de

bário, nos quais a temperatura permaneceu em 140°C, foram 1 minuto (BZ 1), 2 minutos (BZ 2), 4 minutos (BZ 4), 8 minutos (BZ 8) e 16 minutos (BZ 16). Uma amostra foi preparada, através do mesmo procedimento, sem tratamento HAM (BZ 0).

Para que seja efetuada a inserção dos íons Eu^{3+} no BZ, foi utilizado um procedimento experimental semelhante, havendo diferença somente no acréscimo da solução de cloreto de európio preparado e na diminuição proporcional ao balaço de carga da massa de cloreto de bário dihidratado.

Para a preparação da solução de cloreto de európio, foram adicionadas gotas de ácido clorídrico concentrado no óxido de európio sob agitação e sob leve aquecimento (cerca de 30°C). Essa solução, contendo a concentração necessária para as dopagens com 0,005 (BZ:Eu 0,5%), 0,01 (BZ:Eu 1,0%), 0,02 (BZ:Eu 2,0%) e 0,04 (BZ:Eu 4,0%) mol de európio, foi adicionada após a mistura das soluções de oxicloreto de zircônio octahidratado e cloreto de bário dihidratado, ou seja, antes da adição da solução de hidróxido de potássio.

Os tempos de tratamento em HAM foram de 1, 2 e 4 minutos. Após os tratamentos sob radiação de micro-ondas, os pós obtidos foram lavados diversas vezes com água destilada e acetona até pH 7. Em seguida, os pós foram secos em estufa por 12 horas em temperatura de 60°C, sendo submetidos às caracterizações.

As soluções que foram tratadas em HAM por 4 minutos não tiveram prévia ebulição da água destilada utilizada para o preparo das mesmas.

3.3 Preparo do titanato de bário puro e dopado com európio

Para o preparo dos pós de BT foi adicionado a uma solução contendo 0,01 mol de cloreto de bário em 50,0 mL de água destilada, o equivalente, em mol, para obtenção de 0,01 mol de titânio utilizando-se isopropóxido de titânio. Em seguida, foram adicionados 50,0 mL de hidróxido de potássio de concentração 6,0 mol/L. Todo o procedimento foi realizado sob fluxo constante de gás N_2 , para que não haja formação da fase de carbonato de bário.

Quando a solução apresentou aspecto homogêneo, foi transferida para um copo de Teflon com volume total de 110 mL, que foi colocado no interior da célula hidrotermal, também de Teflon.

Assim como para o preparo de zirconato de bário, o hidrotermal assistido por micro-ondas foi programado para chegar à temperatura de 140°C em 1 minuto e os tempos de síntese do titanato de bário, nos quais a temperatura permaneceu em 140°C, foram 1 minuto (BT 1), 2 minutos (BT 2), 4 minutos (BT 4), 8 minutos (BT 8) e 16 minutos (BT 16). Uma amostra foi preparada sem tratamento por HAM (BT 0).

A solução de cloreto de európio, já com o devido balanço de carga em relação ao bário, contendo as concentrações de 0,005 (BT:Eu 0,5%), 0,01 (BT:Eu 1,0%), 0,02 (BT:Eu 2,0%) e 0,04 (BT:Eu 4,0%) mol de európio foi adicionada antes da adição da solução de hidróxido de potássio.

Os pós obtidos em tratamentos por HAM em 1, 2 e 4 minutos foram lavados diversas vezes com água destilada e acetona até pH 7. Em seguida, os pós foram secos em estufa por 12 horas em temperatura de 60°C, sendo submetidos às caracterizações.

3.4 Dispositivo de micro-ondas

O dispositivo de micro-ondas utilizado foi um forno de micro-ondas doméstico adaptado que possui frequência de 2.450 MHz e potência de 1050 W. Neste equipamento, a “magnetron” foi desligada do controle do painel e então ligada a um controlador externo de temperatura. Desta forma, o controle de envio de potência à “magnetron” passou a ser feito pelo controlador acoplado ao mesmo.

A célula é constituída por Teflon espesso, uma tampa de aço inox, uma junta de silicone e uma arruela inferior também contendo os parafusos passantes. Um sistema contendo uma válvula de segurança e um manômetro com selo de diafragma fecha hermeticamente a célula reacional, deixando-a pronta para o processamento de hidrotermalização por M-O. As partes metálicas no interior da cavidade do forno de M-O, como os parafusos passantes e a tampa de aço inox, não “faíscam”, ou prejudicam a “magnetron”, porque estão devidamente aterradas à carenagem do forno. Uma representação esquemática do reator hidrotermal disposto sobre um forno de microondas doméstico pode ser visualizada na Fig. 3.1.

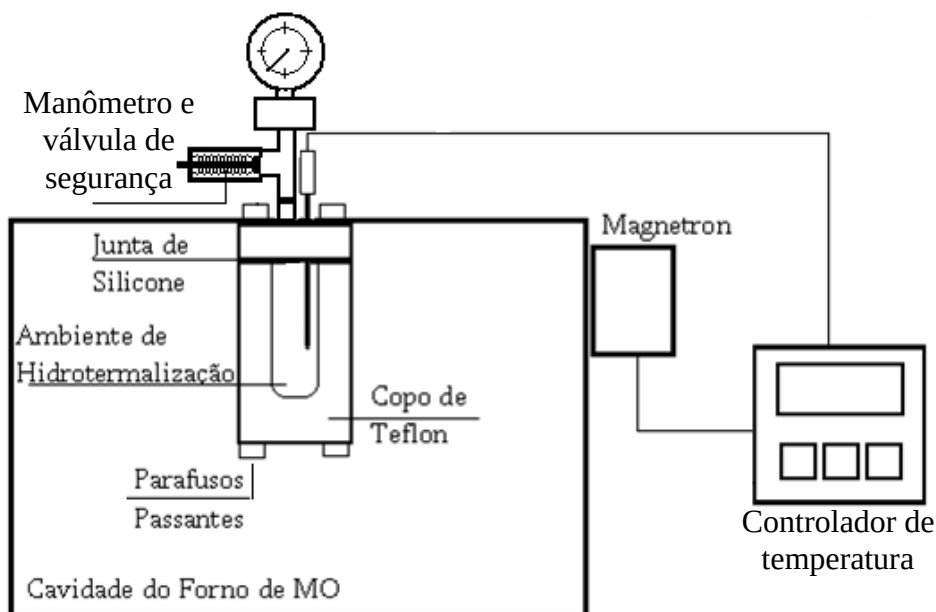


Figura 3.1: Representação esquemática do reator hidrotérmico disposto sobre um forno de microondas doméstico.

As microondas emitidas são espalhadas dentro da cavidade do forno de microondas, perpassando a célula de Teflon e aquecendo a mistura reacional em seu interior.

A escolha do Teflon como material para fazer a célula reacional, deu-se pelo conjunto de suas propriedades que o fazem adequado ao trabalho no ambiente de micro-ondas. Teflon® é marca registrada da DuPont que designa comercialmente o politetrafluoretileno (PTFE), um polímero similar ao polietileno, sendo que no Teflon, os átomos de hidrogênio estão substituídos por átomos de flúor.

O PTFE é praticamente inerte, não reagindo com outras substâncias químicas, exceto em situações muito especiais. Isto ocorre basicamente devido proteção dos átomos de flúor sobre a cadeia carbônica. Sua baixa reatividade resulta em inércia química e toxicidade praticamente nula.

O Teflon é ainda o material com menor coeficiente de fricção conhecido, sendo por isto, um excelente antiaderente. Outras de suas características são sua impermeabilização e capacidade de suportar temperaturas de até 300°C. O teflon é também um excelente isolante elétrico, isento de cargas móveis. Isto confere a este material, uma baixíssima perda dielétrica (eficiência de conversão de radiação eletromagnética em calor [94] que o torna transparente às microondas [72].

3.5 Caracterização dos materiais

O objetivo das caracterizações realizadas é o de conhecer a estrutura dos materiais e avaliar a incorporação do dopante Eu^{3+} nas redes cristalinas, uma vez que a propriedade fotoluminescente dos BaTiO_3 e BaZrO_3 , nesse trabalho, está relacionada ao estado desordenado desses óxidos.

3.5.1 Difração de Raios-X

A DRX é uma das mais utilizadas para o estudo da estrutura dos materiais devido à grande quantidade de informações que essa técnica oferece. Os ensaios de DRX foram realizados em um difratômetro Siemens D-5000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com variação 2θ de 10° a 75° e como velocidade de varredura de $2\theta = 2^\circ/\text{min}$ para a determinação das fases cristalinas presentes. Os resultados obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.5.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman é construído como função de frequência ou número de onda. Nesta técnica a amostra é iluminada com luz monocromática geralmente gerada por um laser. Os pós obtidos foram analisados por espectroscopia FT-Raman para auxiliar na determinação estrutural dos mesmos. Para a espectroscopia FT-Raman, foi utilizado um espectrofotômetro Bruker-RFS100, com laser Nd-YAG e linha da fonte de excitação de 1064 nm. Foi investigada a faixa espectral de 0 cm^{-1} até 1200 cm^{-1} . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.5.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

Para as análises de espectroscopia na região do UV-Visível foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G, no modo de reflectância óptica. Utilizou-se um comprimento de onda na região entre 200 a 800 nanômetros. A partir

dos espectros de refletância determinados à temperatura ambiente, foi possível estabelecer a energia do “gap” óptico desses materiais.

Esta técnica foi utilizada para constatar a presença de níveis eletrônicos delocalizados, os quais geralmente estão presentes em materiais desordenados.

3.5.4 Cálculo de “Gap” óptico de energia

Os valores de “gap” óptico (E_g) foram calculados pelo método de Tauc [95]. Esse método tem sido bastante empregado no estudo de novos compostos e relaciona E_g com a absorbância e a energia dos fótons. Para o cálculo de E_g , utilizou-se os seguintes passos:

1º passo: Cálculo da energia dos fótons em eV correspondentes a cada comprimento de onda, segundo a equação (1).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Equação (1)}$$

Em que:

E = Energia dos fótons (eV),

λ = Comprimento de Onda (nm).

2º passo: Cálculo da absorbância.

A lei de Beer nos fornece a absorbância (α) em unidades arbitrárias, como demonstrada na equação (2), mas tal lei não se aplica para pós devido à indefinição do caminho óptico, portanto, uma variável R_0 , (ρ), será utilizada para transformar a refletância numa espécie de refletividade intrínseca como demonstrado na equação (3).

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T}{100}\right) / x \quad \text{Equação (2)}$$

Em que:

α = Absorbância da amostra (cm^{-1}),

T = Transmitância da amostra (%),

x = Espessura da amostra (cm).

$$\rho = -\log\left(\frac{R}{100}\right) \quad \text{Equação (3)}$$

Em que:

ρ = Refletividade intrínseca (adimensional),

R = Refletância do pó (%).

3º passo: Determinação do “Gap” óptico

O modelo de Wood e Tauc [95], utilizado para interpretar o espectro UV-Vis considera a região no gráfico de refletâncias na qual há um comportamento linear. Os termos presentes na Equação (4) descrevem a região linear,

$$(E\alpha)^n = E - E_g \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

E_g = “Gap” Óptico (eV).

Ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ contra E, será possível calcular o valor de E_g com o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^n$ igual a zero. Deste modo será traçado o gráfico de $(E\alpha)^n$, que será representado por $(E\alpha)$ contra E, energia do fóton. Sendo que a unidade do índice $(E\alpha)^n$ é de $(\text{eV})^n(\text{u.a.})^n$ para os pós.

3.3.5 Fotoluminescência

Neste tipo de medida, analisa-se a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excitá-la com um feixe de luz monocromático, geralmente obtido de um laser. Trata-se de uma técnica amplamente usada na caracterização de propriedades ópticas dos materiais, já que não é destrutiva. O espectro de FL pode fornecer informações sobre níveis eletrônicos e sobre a qualidade cristalina da amostra. Contudo, há algumas limitações devido ao fato de que as informações fornecidas pela FL são qualitativas e apenas sobre processos radiativos.

O comprimento de onda de excitação de 350,7 nm foi obtido de um laser com íons de criptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

Os pós obtidos foram dispersos em álcool isopropílico (ou outro solvente volátil) com ajuda de um banho ultrassônico. Em seguida, as dispersões foram depositadas em placas de silício monocristalinos para análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM).

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

As análises foram realizadas em um equipamento Zeiss Supra 35 e com energias de feixe de ≈ 2 a 5 kV, podendo assim, alcançar resoluções na ordem de 1 nm.

4 Resultados e discussão

4.1 Difração de Raios – X

O estudo do material pela técnica de difração de raios-X (DRX) possibilitou acompanhar a formação de fases e cristalização dos compostos de acordo com o tempo de síntese das amostras.

Os DRX da evolução dos pós de BZ obtidos com sínteses de 1, 2, 4, 8 e 16 minutos em 140°C em HAM e do pó que não passou por tratamento HAM são ilustrados na Fig. 4.1. Todos os picos de difração foram indexados como estrutura cúbica para o zirconato de bário (JCPDS 06-0399 com grupo espacial $Pm3m$), exceto para o tempo zero, que apresenta um padrão de material amorfo. Portanto, este material apresenta periodicidade, ou seja, ordenação na estrutura à longa distância. Os pós de BZ mostraram, além de picos de difração de zirconato de bário cúbico, picos de carbonato de bário.

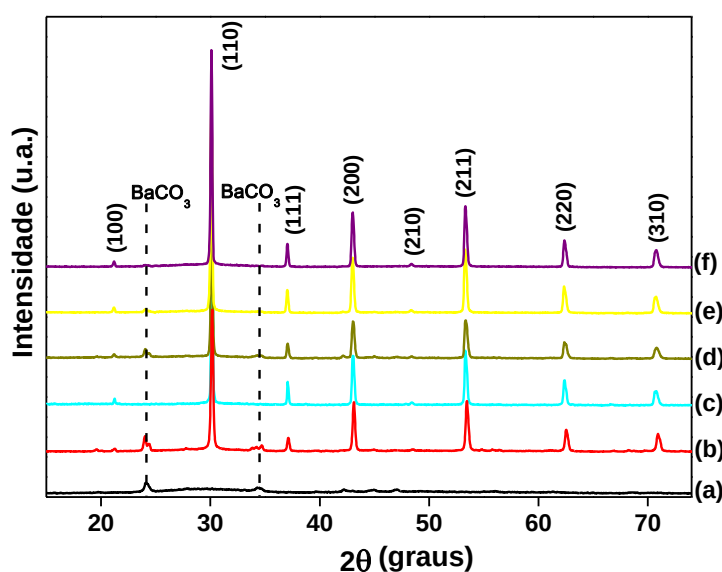


Figura 4.1: Padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos, sintetizados em 140°C.

Os padrões de DRX da evolução dos pós de BT obtidos com 0, 1, 2, 4, 8 e 16 minutos em 140°C em HAM são ilustrados na Fig. 4.2. A presença da fase titanato de bário (JCPDS 05-0626 com grupo espacial $P4mm$) foi confirmada. Os pós de BT

mostraram picos de difração de titanato de bário tetragonal que significa ordem estrutural periódica numa faixa de longo alcance da fase BT, com exceção da amostra de tempo zero, que apresentou um padrão de material amorfo. No entanto, alguns dos pós de BT também mostraram picos de difração de carbonato de bário.

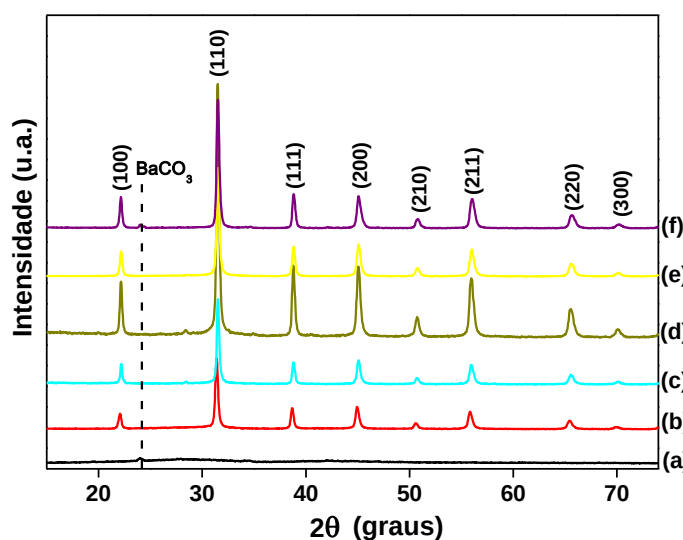


Figura 4.2: Padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos, sintetizados em 140°C .

As sínteses de dopagens das perovskitas de BZ e BT foram realizadas para criação de $\text{Ba}_{1-x}\text{ZrO}_3:\text{Eu}_x$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{Eu}_x$ sendo ($x=0,005; 0,01; 0,02; 0,04$). As Figs. 4.3 e 4.4 ilustram os padrões de raios-X obtidos para as amostras sintetizadas por intermédio do método HAM em 140°C , com concentrações em mol de Eu^{3+} , de zero (BZ puro), 0,005 (BZ:Eu 0,5%), 0,01 (BZ:Eu 1,0%), 0,02 (BZ:Eu 2,0%) e 0,04 (BZ:Eu 4,0%) para o BZ e de zero (BT puro), 0,005 (BT:Eu 0,5%), 0,01 (BT:Eu 1,0%), 0,02 (BT:Eu 2,0%) e 0,04 (BT:Eu 4,0%) para o BT. Os tempos de sínteses utilizados foram os menores para a obtenção desses materiais, ou seja, foram utilizados os tempos de 1, 2 e 4 minutos.

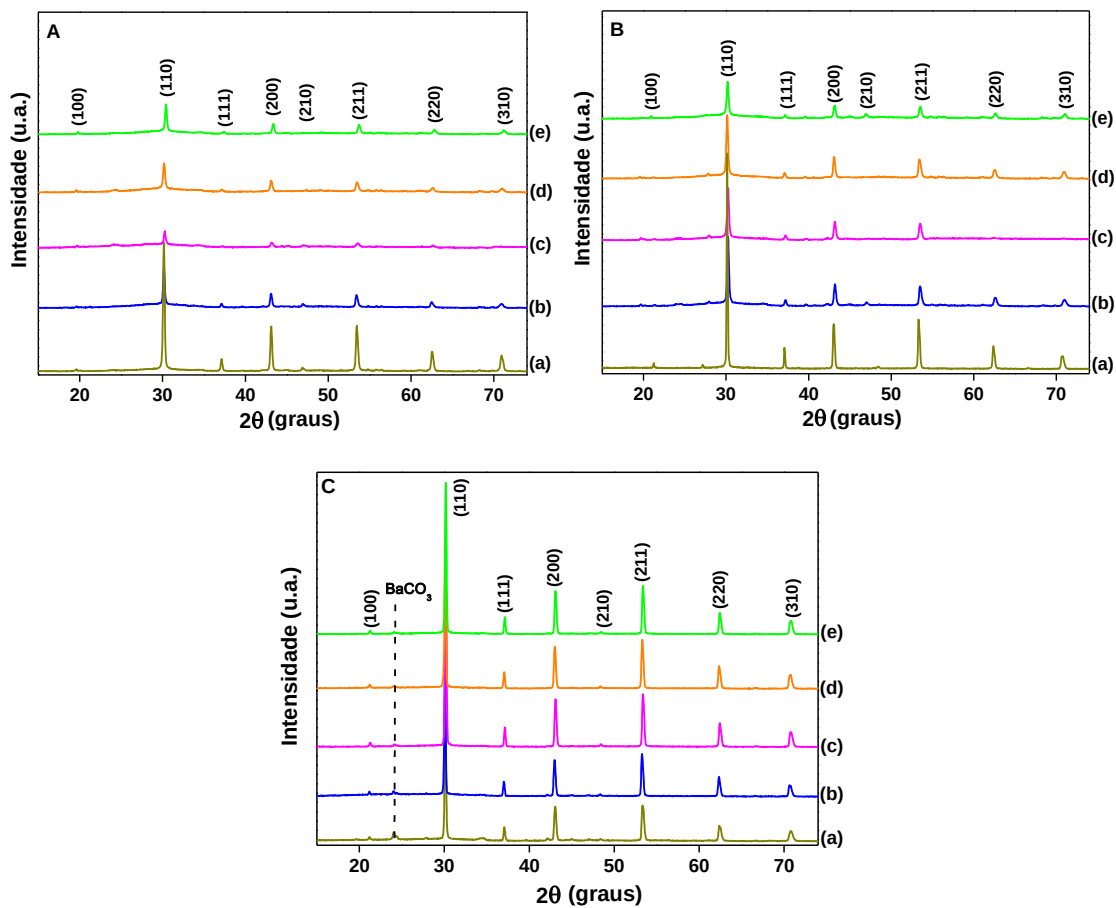


Figura 4.3: Padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ puro, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0% tratadas termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos.

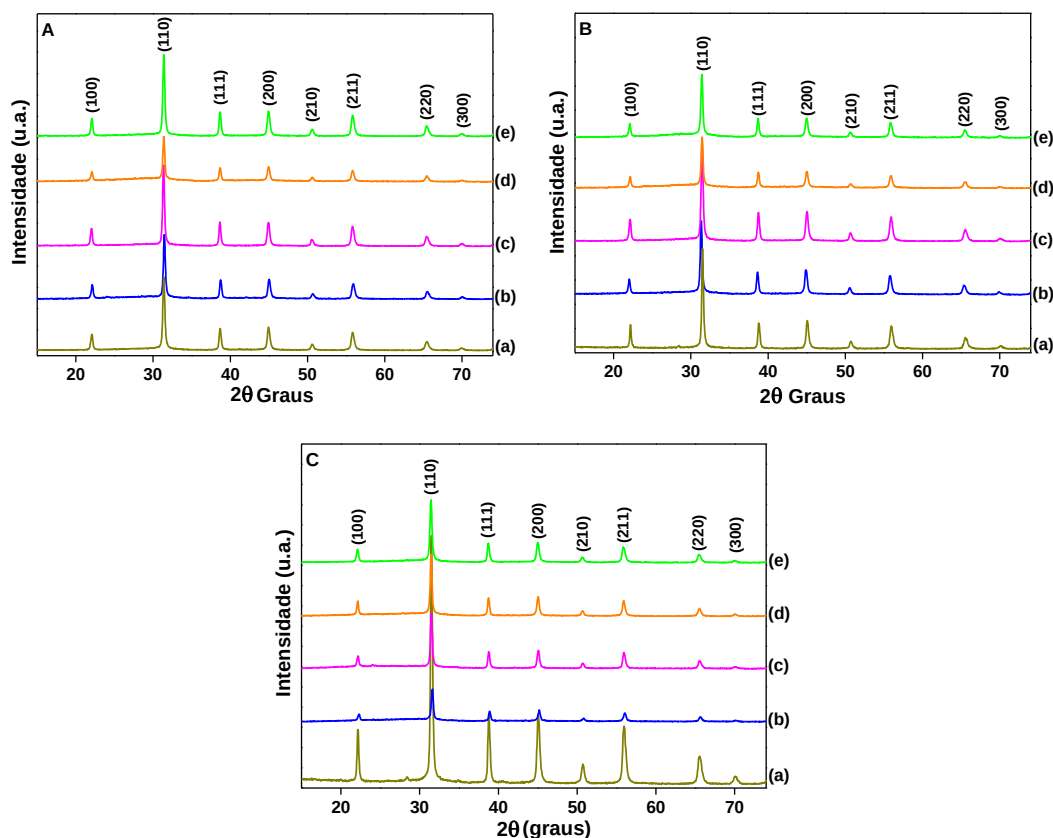


Figura 4.4: Padrões de DRX para os pós de BaTiO_3 (a) BT puro, (b) BT:Eu 0,5%, (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0% tratadas termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos.

A análise dos DRX das amostras de BZ e BT dopadas com Eu^{3+} indica a formação das fases perovskitas cúbica e tetragonal respectivamente, assim como as obtidas nos materiais sem a adição do dopante. Os DRX das amostras apresentadas na Fig. 4.3, relativos ao tempo de síntese de 4 minutos, apresentam picos estruturais de carbonato de bário. Os picos de carbonato de bário não ocorreram nas amostras dopadas com Eu de BZ e BT obtidas em 1 e 2 minutos, pois, com o intuito de eliminar a presença indesejável dessa fase, toda a água deionizada utilizada para a síntese desses materiais passou por processo de ebulição.

A técnica de DRX não nos fornece resultados em relação à organização do material à curta distância, somente a periodicidade do sistema. Dessa forma, foi necessária a utilização da espectroscopia Raman para complementar o estudo das mudanças estruturais nos materiais estudados e adicionar à discussão os parâmetros estruturais a curta distância.

Informações complementares das análises de DRX serão realizadas juntamente com a análise dos espectros de luminescência.

4.2 Espectroscopia Raman

Os pós de BZ e BT estudados possuem diferentes estruturas com diferentes simetrias. Os pós de BT apresentam uma estrutura tetragonal à temperatura ambiente com grupo espacial $P4mm$ (nº 99) e simetria C_{4v} . Desta forma os espectros de espalhamento Raman apresentam modos vibracionais ativos com intensidade relativa considerável para este material. Os pós de BZ possuem estrutura cúbica à temperatura ambiente com grupo espacial $Pm3m$ (nº 221) e simetria O_h [96]. Estes materiais não espalham a luz do laser que as incide.

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona informação estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico, permitindo assim, a identificação estrutural a curta distância de diversos materiais. Sua análise baseia-se no espalhamento inelástico da luz monocromática com determinada frequência ao incidir sobre o material a ser estudado, sendo que a maior parte da luz espalhada também apresenta a mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência devido à interação da luz com a matéria, esta é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente [97].

A luz que manteve a mesma frequência da incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamada de dispersão Rayleigh, mas aquela que mudou de frequência, revela a composição molecular ou estrutural do material e é conhecido como espalhamento Raman. Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessário fazer uma preparação especial do material e não há alteração na superfície do material.

Para as diferentes geometrias dos materiais estudados há dois tipos de modos: ópticos longitudinais (LO) e ópticos transversais (TO). Os cristais simples bem como os pós cerâmicos apresentam estes modos vibracionais [98].

Nas Figs. 4.5 e 4.7 estão ilustrados os espectros Raman das amostras dos compostos BZ e BT em diferentes tempos de obtenção, e, nas Figs. 4.6 e 4.8, estão

ilustrados os espectros Raman das amostras de BZ e BT dopados com a terra-rara Eu^{3+} obtidos nos tempos de 1, 2 e 4 minutos.

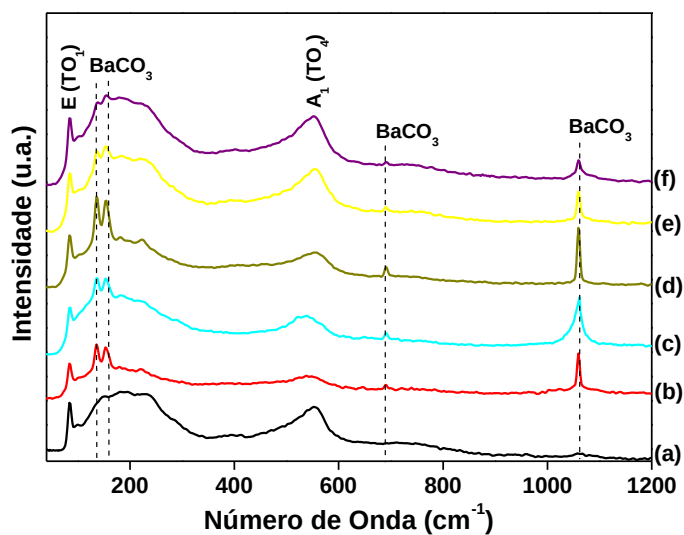


Figura 4.5: Espectros de FT-Raman para os pós de BZ obtidos com diferentes tempos: (a) 0 minuto, (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos.

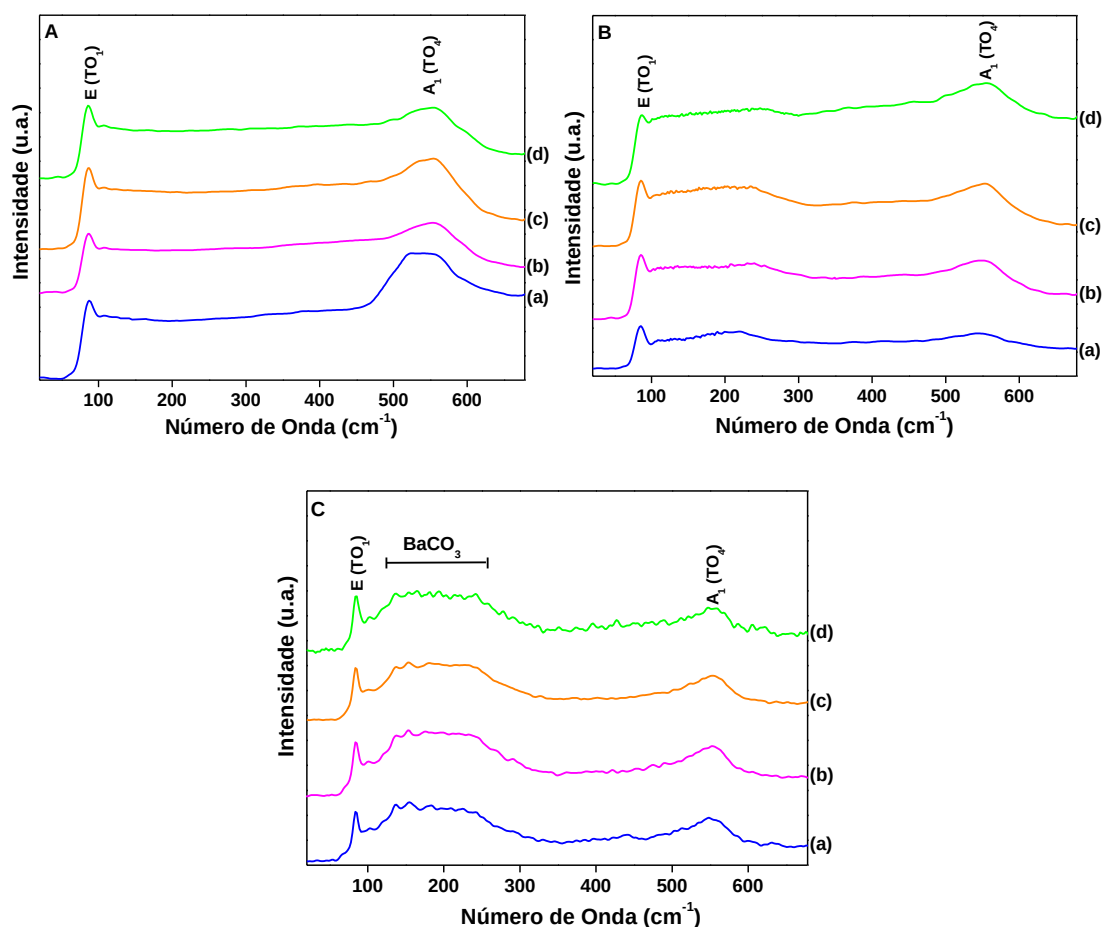


Figura 4.6: Espectros de FT-Raman para os pós de BZ obtidos com diferentes concentrações de Eu³⁺: (a) 0,0% Eu³⁺, (b) 0,5% Eu³⁺, (c) 1,0% Eu³⁺, (d) 2,0% Eu³⁺ e (e) 4,0% Eu³⁺ com tratamento HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos.

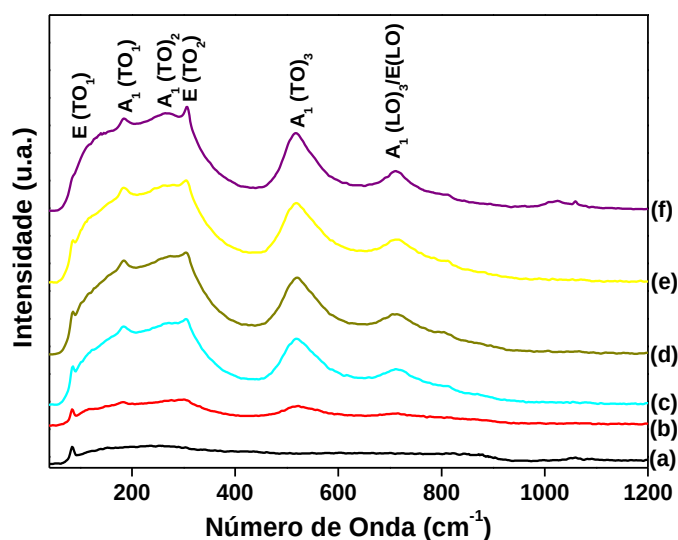


Figura 4.7: Espectros de FT-Raman para os pós de BT obtidos com diferentes tempos: (a) 0 minuto, (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos.

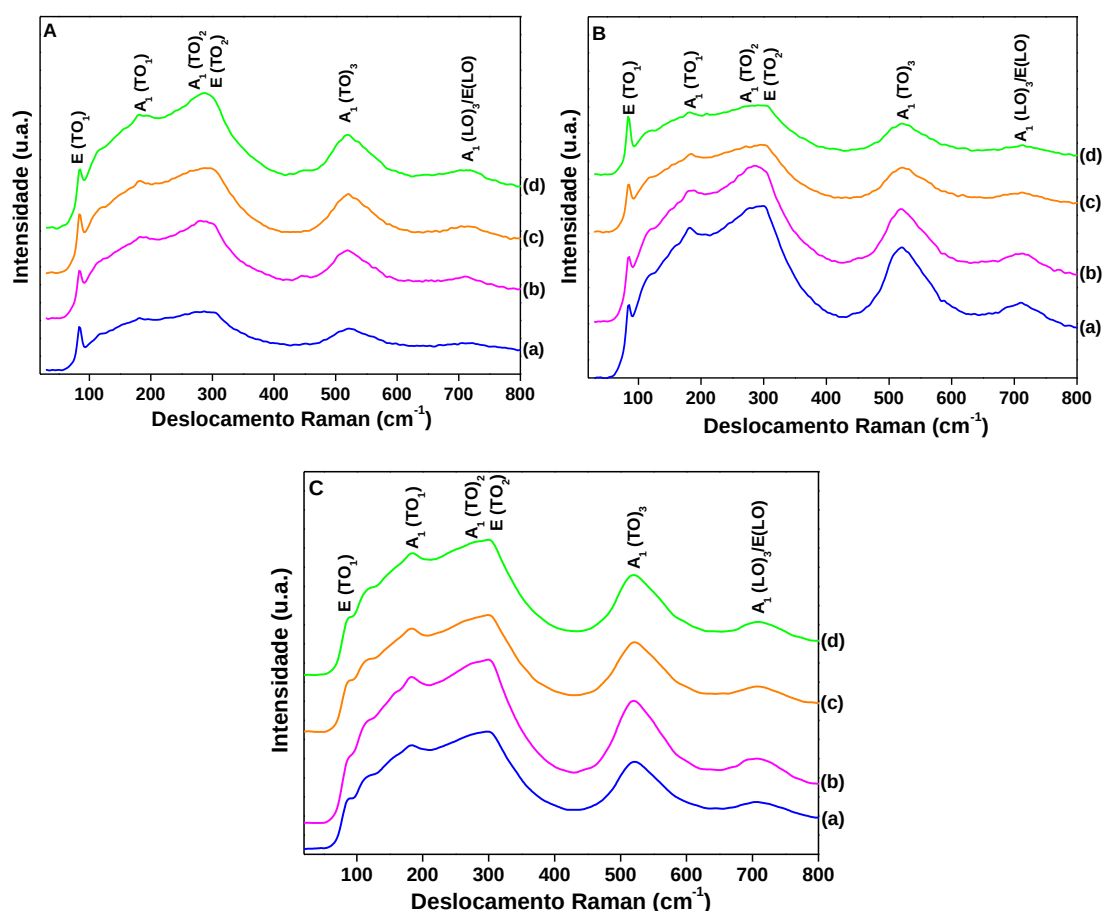


Figura 4.8: Espectros de FT-Raman para os pós de BT obtidos com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,0% Eu^{3+} , (b) 0,5% Eu^{3+} , (c) 1,0% Eu^{3+} , (d) 2,0% Eu^{3+} e (e) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por 4 minutos.

Os pós que, apresentam fase adicional de BaCO_3 , com picos em torno de 135, 153, 689 e 1064 cm^{-1} [99] são as amostras que não foram obtidos com água deionizada ebulida.

A presença de polarização das fases cristalinas tanto para os sistemas de BZ quanto para os de BT podem ser observadas pelo modo Raman ativo $\text{E}(\text{TO}_1)$ em torno de 88 cm^{-1} . Este modo apresenta baixa intensidade e é um modo transversal dos “clusters” polares na rede de tais sistemas [100].

Rabuffeti e colaboradores fizeram uso de três sínteses diferentes para obtenção de cerâmicas policristalinas de titanato de estrôncio (SrTiO_3), que possui estrutura cúbica. As rotas foram; reação em estado sólido, fusão de sais precursores e sol-precipitação acoplada com síntese hidrotermal. Seus resultados mostraram que os modos Raman obtidos dependem fortemente da rota sintética aplicada para obtenção de SrTiO_3 . Nos resultados apresentados por estes

pesquisadores também foram observadas forte atividade Raman de primeira ordem em temperatura ambiente, sugerindo que essas atividades surgem devido à presença de domínios polares. O que é de grande interesse, pois a presença dessa polarização permite que materiais cúbicos, apresentem propriedades dielétricas interessantes [101].

Os compostos cúbicos de BZ não apresentam modos ativos no Raman em primeira ordem, pois nessa simetria, todos os átomos ocupam sítios com inversão de simetria. No entanto, duas bandas de primeira ordem com centro em torno de 83 e 557 cm^{-1} foram observadas, a primeira ocorre devido à presença de regiões polares induzidas por vacâncias de oxigênio e a segunda é polar e possui alta simetria [102]. A quebra da regra de seleção do Raman pode ocorrer quando o centro de simetria é modificado devido à presença de defeitos ou impurezas nos materiais, com isso, modos ativos de primeira ordem podem ser observados [101]. Portanto, a espectroscopia Raman é uma ferramenta efetiva para estudar os efeitos de ordem e desordem estrutural.

Outros autores reportaram modos de primeira ordem ativos no Raman para o BZ, assim como para outros materiais de estruturas cúbicas [100]. Todas as justificativas dadas ao aparecimento desses modos são relacionadas às polarizações na estrutura que resultam no deslocamento de átomos.

As Figs. 4.7 e 4.8 ilustram seis modos Raman ativos do BT que são característicos de um material com estrutura tetragonal em curta distância. Os modos vibracionais Raman ativos entre 0 e 1200 cm^{-1} correspondem aos modos ópticos longitudinais [$A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO})$] e os transversais [$E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{TO}_2)$, $E(\text{TO}_2)$ e $A_1(\text{TO}_3)$].

4.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível: “Gap” óptico

Com base nos dados dos espectros de absorção de UV-Vis foi possível obter os valores de energia associados ao “gap” óptico. Os valores dessa propriedade óptica foram obtidos pelo método de Tauc [95] descrito na seção 3.5.4 Cálculo de “Gap” óptico de energia.

As Figuras 4.9 e 4.10 representam as curvas de absorção óptica dos pós de BZ e BT respectivamente. Todas as curvas de absorção apresentaram-se semelhantes na forma, tanto para as amostras de BZ como para as amostras de BT

e indicam um comportamento óptico típico de materiais cristalinos ou estruturalmente ordenados. Houve pouca diferença nas caudas de Urbach, que estão relacionadas ao grau de desordem a curto alcance em um semiconductor.

As Tabelas 2, 3, 4 e 5 indicam os valores obtidos para o “gap” óptico a partir da extrapolação da linha reta que tangencia a curva para $\alpha^2 = 0$, na região onde o parâmetro α^2 varia linearmente com a energia do fóton.

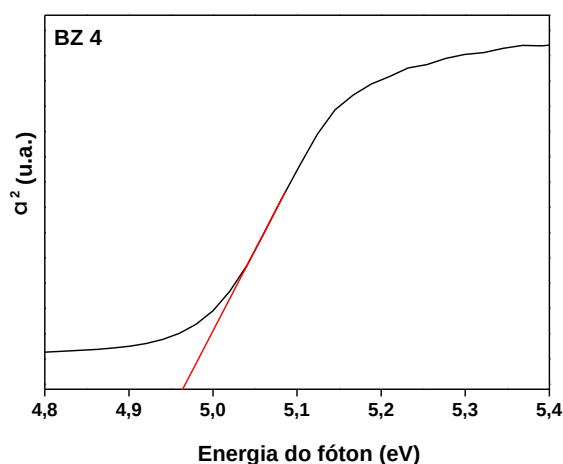


Figura 4.9: Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “gaps” por intermédio da curva para o BZ tratado por 4 minutos pelo método HAM.

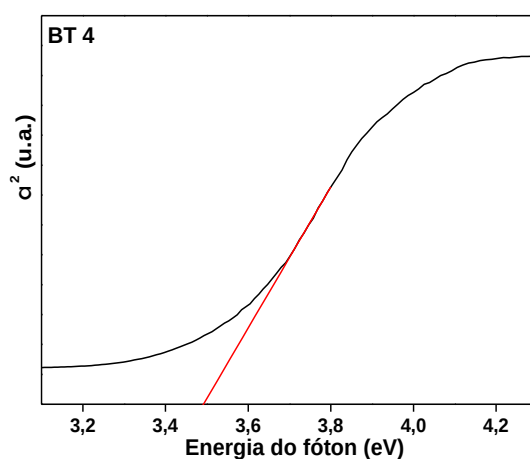


Figura 4.10: Representação das curvas de absorção óptica em função da energia do fóton e cálculos dos “gaps” por intermédio da curva para o BT tratado por 4 minutos pelo método HAM.

Tabela 2: Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT sem európio.

Amostras	“Gap” óptico (eV)	Amostras	“Gap” óptico (eV)
BZ 0	5,05	BT 0	3,68
BZ 1	5,01	BT 1	3,51
BZ 2	5,04	BT 2	3,41
BZ 4	4,97	BT 4	3,49
BZ 8	5,05	BT 8	3,53
BZ 16	5,05	BT 16	3,53

Tabela 3: Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT dopadas com Eu e obtidas em 1 minuto.

Amostras	“Gap” óptico (eV)	Amostras	“Gap” óptico (eV)
BZ:Eu 0,5%	4,95	BT:Eu 0,5%	3,43
BZ:Eu 1,0%	4,93	BT:Eu 1,0%	3,47
BZ:Eu 2,0%	4,93	BT:Eu 2,0%	3,49
BZ:Eu 4,0%	4,99	BT:Eu 4,0%	3,51

Tabela 4: Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT dopadas com Eu e obtidas em 2 minutos.

Amostras	“Gap” óptico (eV)	Amostras	“Gap” óptico (eV)
BZ:Eu 0,5%	4,99	BT:Eu 0,5%	3,44
BZ:Eu 1,0%	4,97	BT:Eu 1,0%	3,48
BZ:Eu 2,0%	4,99	BT:Eu 2,0%	3,48
BZ:Eu 4,0%	4,97	BT:Eu 4,0%	3,57

Tabela 5: Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para as amostras de BZ e BT dopadas com Eu e obtidas em 4 minutos.

Amostras	“Gap” óptico (eV)	Amostras	“Gap” óptico (eV)
BZ:Eu 0,5%	5,06	BT:Eu 0,5%	3,53
BZ:Eu 1,0%	5,04	BT:Eu 1,0%	3,55
BZ:Eu 2,0%	5,04	BT:Eu 2,0%	3,56
BZ:Eu 4,0%	5,05	BT:Eu 4,0%	3,57

As curvas de absorção apresentaram um comportamento sistemático e exponencial observado por Urbach (chamadas caudas de Urbach) [103]. As caudas

de Urbach foram observadas nos dois compostos estudados e nos seus diferentes tempos de obtenção e diferentes concentrações de Eu^{3+} . O perfil do tipo decaimento exponencial pode ser interpretado como alargamento da densidade de estados para dentro do “gap” formando as caudas de estados nas bordas das bandas. A cauda de Urbach reflete qualquer tipo de desordem no material, pois confirma a existência dos níveis intermediários do “gap”.

Nota-se nesses sistemas, via tabelas 2, 3, 4 e 5 que os valores do “gap” óptico, variam de forma não linear, mas as diferenças nos valores não podem ser consideradas significativas, pois a linha reta que tangencia a curva para $\alpha^2 = 0$, na região onde o parâmetro α^2 varia linearmente com a energia do fóton, é escolhida a partir da observação do espectro de absorção, o que pode gerar pequenos desvios. Portanto, através desses resultados, não é possível efetuar considerações a respeito de modificação no ordenamento estrutural das amostras. Fato esse, que não interfere nas diferentes distribuições dos níveis de energia dos materiais obtidos. Pois, como os espectros de FL abaixo mostram, ocorrem diferentes processos de transferência de elétrons em virtude da quebra de simetria e formação de defeitos pontuais, que resultam na alteração das propriedades fotoluminescentes dos materiais, confirmando as diferentes distribuições de átomos que situam-se entre as a banda de valência e banda de condução [104].

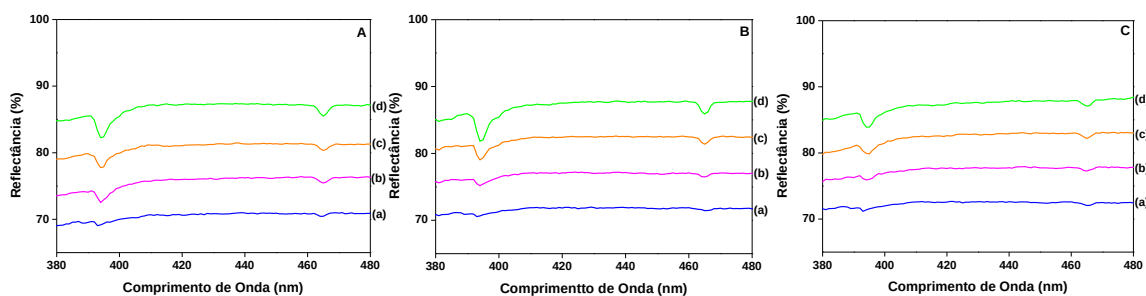


Figura 4.11: Espectros de reflectância difusa para os pós de BZ obtidos com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,5% Eu^{3+} , (b) 1,0% Eu^{3+} , (c) 2,0% Eu^{3+} e (d) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos.

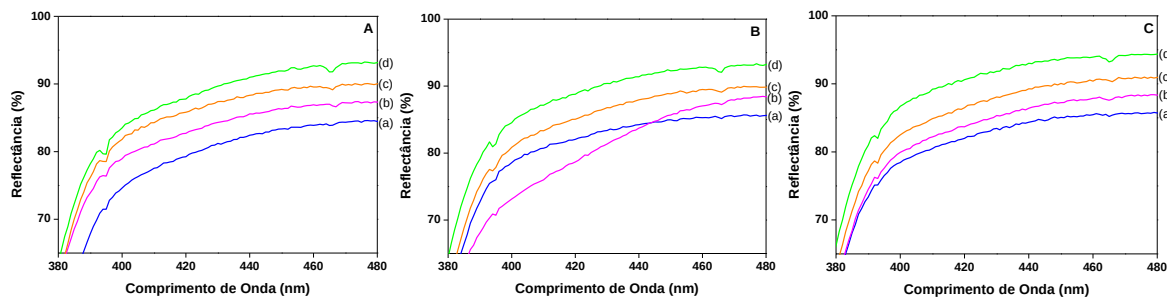


Figura 4.12: Espectros de reflectância difusa para os pós de BT obtidos com diferentes concentrações de Eu^{3+} : (a) 0,5% Eu^{3+} , (b) 1,0% Eu^{3+} , (c) 2,0% Eu^{3+} e (d) 4,0% Eu^{3+} com tratamento HAM por (A) 1 minuto, (B) 2 minutos e (C) 4 minutos.

As Figs. 4.11 e 4.12 ilustram espectros de reflectância difusa de UV-Vis das amostras de BZ e BT sintetizadas pelo método de HAM a 140°C por 1, 2 e 4 minutos dopadas nas diferentes concentrações de Eu^{3+} . Analisando os espectros foi possível observar dois pequenos picos de absorção um em torno de 394 nm e o outro de 465 nm, indicando a presença de európio nas estruturas cristalinas do BZ e do BT. Sendo mais um indicativo de que o Eu^{3+} está provavelmente substituindo o bário (Ba^{+2}) nas redes cristalinas do BaZrO_3 e do BaTiO_3 .

4.4 Fotoluminescência

A luminescência em sólidos inorgânicos ocorre geralmente devido à presença de impurezas ou defeitos estruturais. Tais imperfeições podem ser atômicas e/ou moleculares. Esses estados eletrônicos gerados devido às impurezas estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido. Os sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, separadas por um “gap” de energia (E_g). A luminescência ocorre pela excitação de elétrons da BV para a BC, deixando buracos na BV, antes, completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco gerado na excitação. A recombinação se dá comumente devido à presença de defeitos e/ou distorções na estrutura cristalina, que normalmente são geradas pelos dopantes.

As Figuras 4.13 e 4.14 ilustram os espectros de FL para os pós de BZ e BT obtidos nos tempos de 0, 1, 2, 4, 8 e 16 minutos. A excitação foi realizada em

temperatura ambiente no comprimento de onda de 350 nm com uso de laser de criptônio.

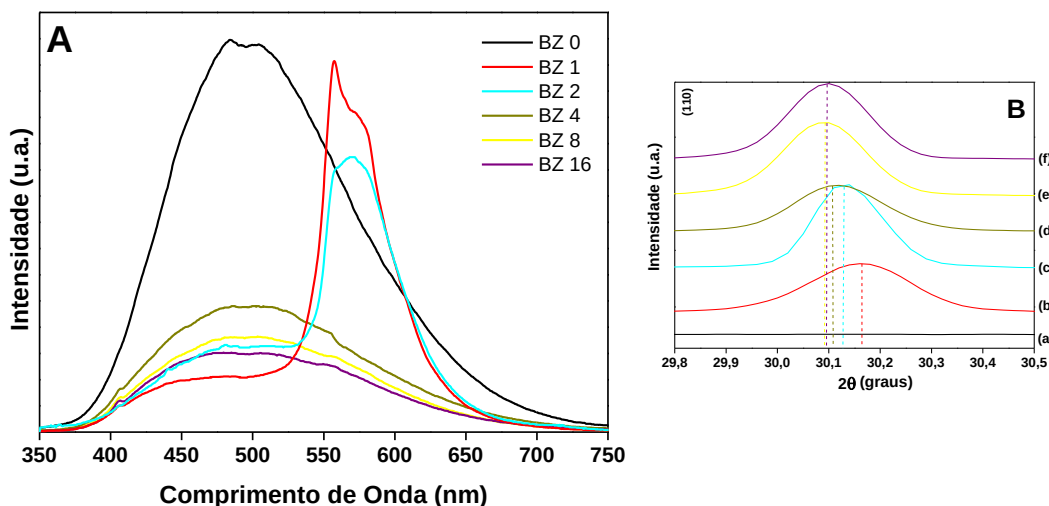


Figura 4.13: (A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO₃ obtidos em 0, 1, 2, 4, 8 e 16 minutos na temperatura de 140°C. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO₃ (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos.

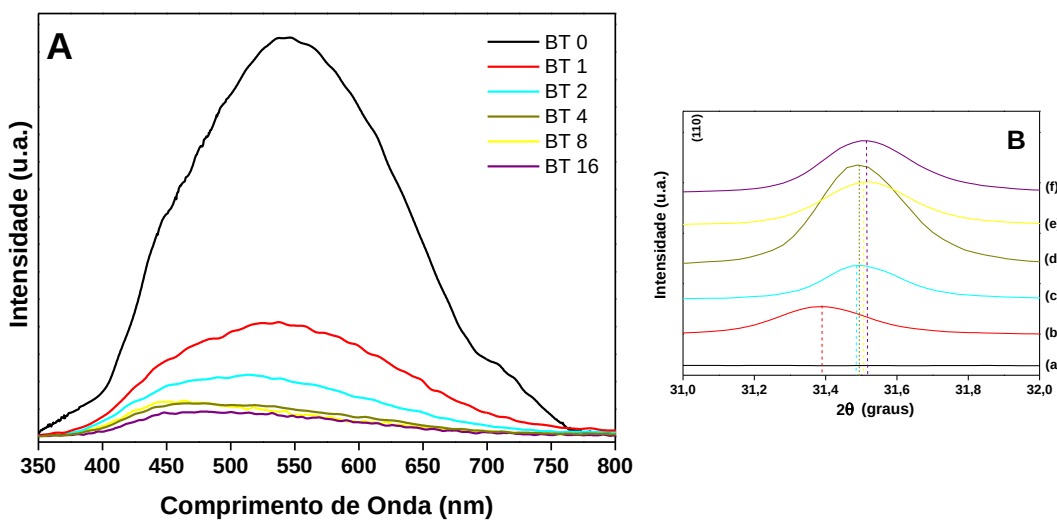


Figura 4.14: (A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO₃ obtidos em 0, 1, 2, 4, 8 e 16 minutos na temperatura de 140°C. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO₃ (a) 0 minuto, que não teve tratamento HAM e (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos.

A banda larga presente no espectro de FL é característica do comportamento de um processo multifônico com vários níveis envolvidos, ou seja, os sistemas apresentam um processo de relaxação com várias etapas e estados localizados na banda de “gap” dos materiais BZ e BT.

O íon titânio e o íon zircônio como formadores da rede, idealmente tendem a se ligar a seis oxigênios, formando as estruturas básicas do BT e do BZ. Porém, antes de atingir a configuração ideal, existem várias configurações desde a solução até o sólido ordenado. Antes da cristalização, a estrutura é uma mistura de clusters TiO_x e na maior parte, como é conhecido pelos estudos de XANES já realizados, “clusters” de TiO_5 e TiO_6 interagindo com o íon bário, que formam também “clusters” de BaO_x , ou seja, BaO_{12} e BaO_{11} [10, 105]. Portanto, há emissão luminescente quando não há somente clusters de TiO_6 no sistema. Quando o material, no caso o BT, possui a estrutura cristalina formada apenas por “clusters” de TiO_6 , a FL desaparece, mostrando que a ordem estrutural não é favorável à emissão FL por não haver a formação de dipolos na estrutura. O mesmo processo de mistura de clusters é esperado para o material BZ, já que ambos os materiais estudados pertencem à classe das perovskitas.

Podemos observar na Figura 4.13 que os pós de BZ obtidos nos tempos de 1 e 2 minutos apresentam emissões máximas de FL que ocorrem na região do verde-amarelo. Como a FL está associada à ordem-desordem estrutural do composto, mesmo pequenas alterações estruturais podem provocar mudanças nas interações entre estados eletrônicos, levando à formação de novos níveis de energia na região proibida, localizados mais próximos ou distantes da BV ou da BC, acarretando em espectros de FL localizados em maiores ou menores energias.

Os espectros de FL dos pós de BZ, numa visão geral, são constituídos por uma banda larga e dupla banda larga (BZ 1 e BZ 2) que varrem a faixa do espectro visível de 370 a 740 nm. Essas bandas possuem menores valores de intensidade conforme maiores tempos de síntese. As amostras BZ 1 e BZ 2 possuem duas bandas largas uma na região do azul e outra na região verde-amarelo. A diminuição da intensidade das bandas largas pode ser relacionada com uma maior ordenação no sistema conforme aumenta o tempo de síntese.

Os espectros de FL dos pós de BT, mostrados na Fig. 4.14, apresentam uma banda larga, que pertence a quase todo o espectro visível, variando de 350 a 770 nm, sendo que o máximo dessas bandas se localiza na região azul do espectro

eletromagnético. As bandas decrescem em intensidade conforme o aumento no tempo de síntese, sendo um indício da ação das micro-ondas na cinética de reação. Portanto, o maior tempo de exposição da amostra sob radiação de micro-ondas resulta em um sistema mais ordenado, acarretando na diminuição da luminescência.

Também foram realizadas medidas de FL em temperatura ambiente para as amostras de BZ e BT dopadas com diferentes concentrações de Eu^{3+} nos tempos de 1, 2 e 4 minutos, como ilustrado nas Figs. 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

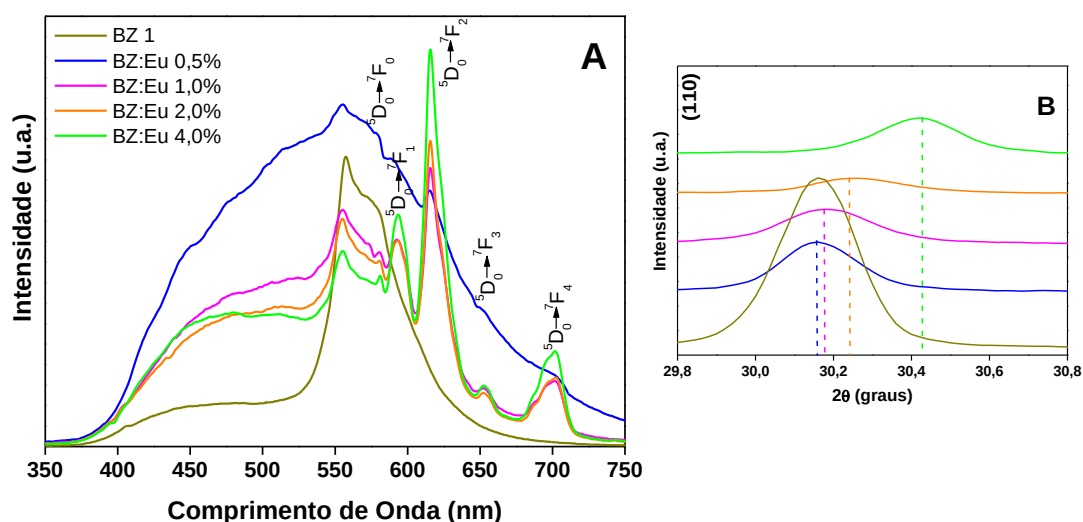


Figura 4.15: (A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO_3 tratadas termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por 1 minuto com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ 1, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0%.

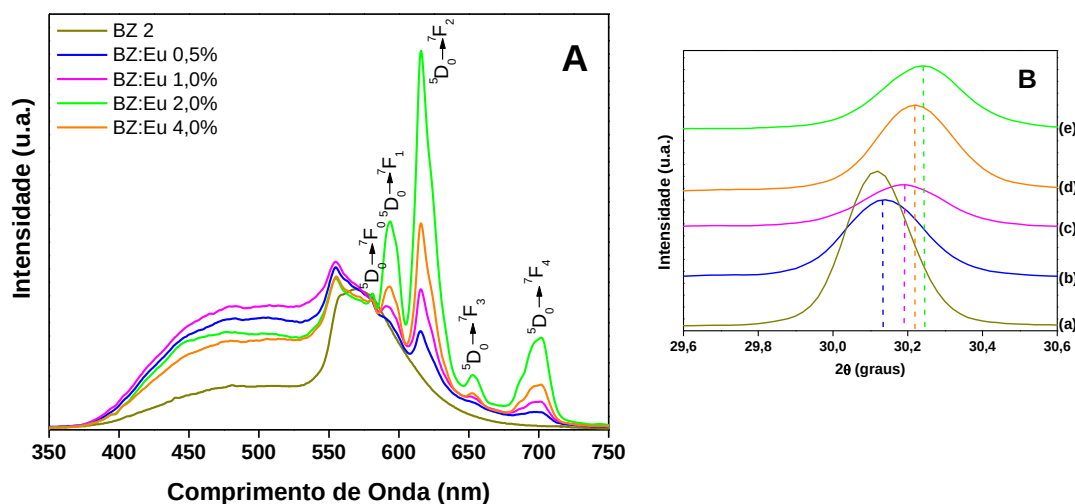


Figura 4.16: (A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO_3 tratadas termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por 2 minutos com as diferentes concentrações de Eu^{3+} . (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO_3 (a) BZ 2, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0%.

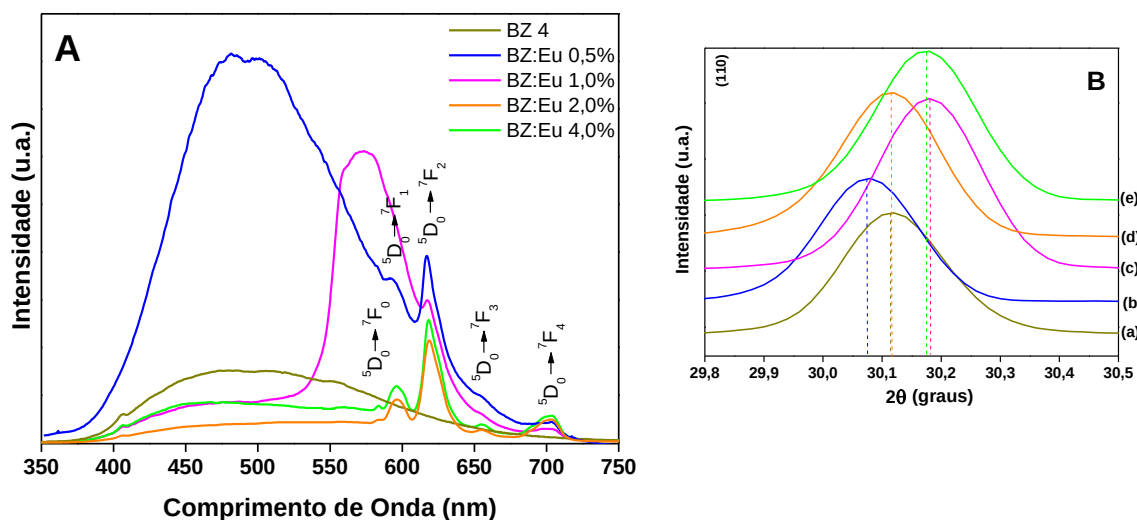


Figura 4.17: (A) Espectro de emissão para os pós de BaZrO₃ tratadas termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por 4 minutos com as diferentes concentrações de Eu³⁺. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaZrO₃ (a) BZ 4, (b) BZ:Eu 0,5%, (c) BZ:Eu 1,0%, (d) BZ:Eu 2,0%, e (e) BZ:Eu 4,0%.

Foi possível observar nas Figs. 4.15, 4.16 e 4.17 que o aumento da concentração de íons Eu³⁺ ocasiona uma diminuição na luminescência gerada pelo BZ. Portanto, há um desfavorecimento na FL da banda larga. Os DRX do pico {110} das mesmas figuras ilustra um deslocamento para maiores graus (com exceção da amostra BZ:Eu 1,0% obtida em 4 minutos, pois esta apresenta em espectro de emissão particular). Este, portanto, é mais um indício que os íons Eu³⁺ foram incorporados na estrutura do BaZrO₃ e que os mesmos interferem nas distâncias interplanares desse composto e, como consequência, promovem um favorecimento para uma ordem estrutural maior.

As intensidades de emissão relativas à terra rara Eu³⁺ diminuem com o aumento na concentração do mesmo nas amostras de BZ, sugerindo que há uma interação mais acentuada entre a matriz de BZ e o íon Eu³⁺, ocasionando uma supressão da luminescência devido à proximidade entre os íons de terra rara dopantes.

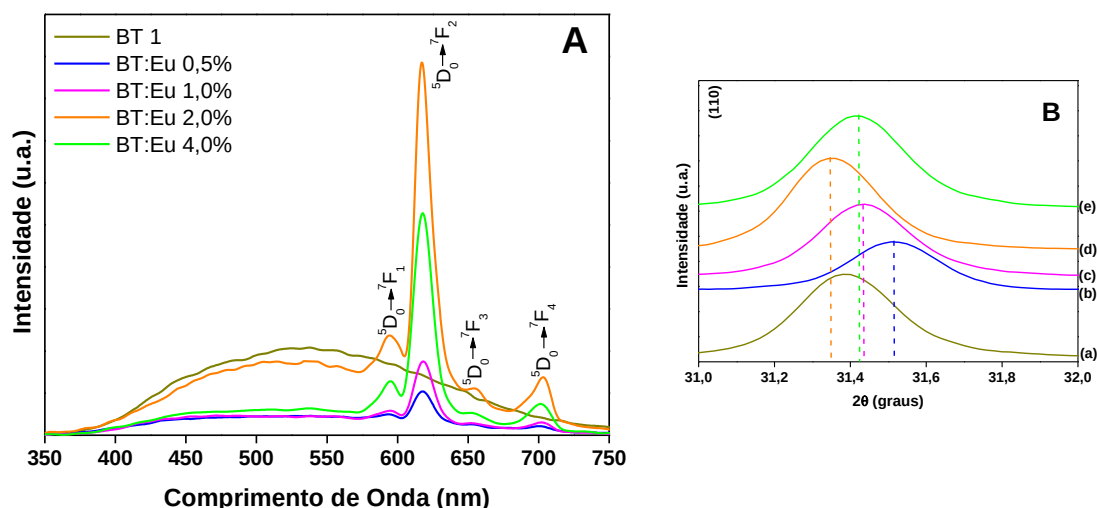


Figura 4.18: (A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO₃ tratados termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por 1 minuto com as diferentes concentrações de Eu³⁺. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO₃ (a) BT 1, (b) BT:Eu 0,5% , (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0%.

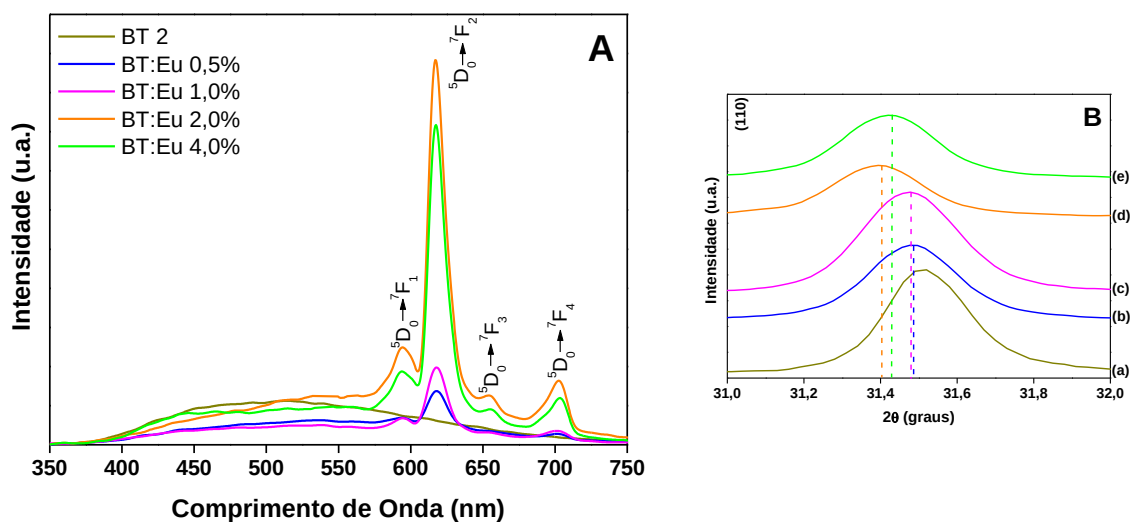


Figura 4.19: (A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO₃ tratados termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por 2 minutos com as diferentes concentrações de Eu³⁺. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO₃ (a) BT 2, (b) BT:Eu 0,5% , (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0%.

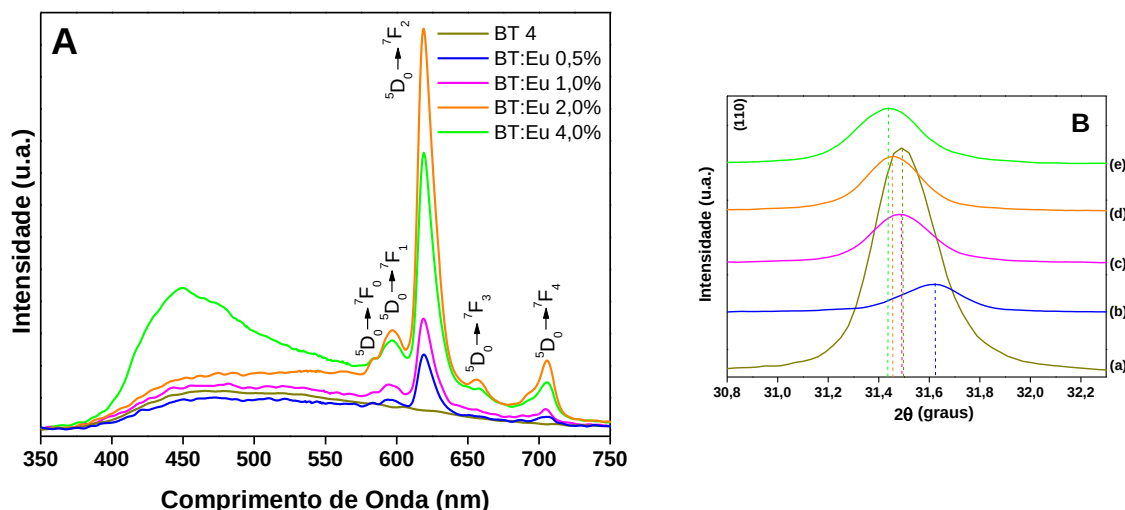


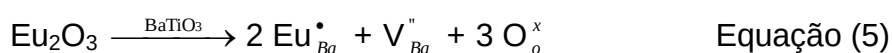
Figura 4.20: (A) Espectro de emissão para os pós de BaTiO₃ tratados termicamente a 140°C por intermédio do método HAM por 4 minutos com as diferentes concentrações de Eu³⁺. (B) Zoom do pico principal dos padrões de DRX para os pós de BaTiO₃ (a) BT 4, (b) BT:Eu 0,5% , (c) BT:Eu 1,0%, (d) BT:Eu 2,0%, e (e) BT:Eu 4,0%.

Na Fig. 4.18, o aumento da concentração de íons Eu³⁺ ocasiona um aumento na FL gerada pelo BT até a concentração de 2% de Eu, na amostra de BT:Eu 4% ocorre uma supressão da FL da matriz de BT. Na Fig. 4.19 foi observado que, independente da concentração de íons Eu³⁺, a FL gerada pela matriz de BT é quase nula. Na Fig. 4.20, há uma diminuição na FL da matriz de BT com o aumento da concentração de íons Eu³⁺. Os DRX do pico {110} das mesmas figuras mostram um deslocamento para menores graus, sendo este mais um indício de que os íons Eu³⁺ foram incorporados na estrutura do BaTiO₃ e que os mesmos interferem nas distâncias inter atômicas desse composto.

As intensidades de emissão do Eu³⁺ aumentam, inicialmente, com o aumento na concentração do íon de terra rara, portanto, nas menores concentrações dos íons Eu³⁺, há um favorecimento da matriz para tais emissões até um máximo, onde começa a ocorrer uma supressão da luminescência devido à proximidade entre os íons de terra rara dopantes.

Quando o íon Eu³⁺ é adicionado nos compostos de titanato e zirconato de bário, é necessária uma compensação de cargas na substituição do íon divalente Ba²⁺ pelos íons trivalentes do Eu³⁺.

Com isso, podem ocorrer vacâncias de oxigênio, acarretando em uma compensação de carga por intermédio das vacâncias de Ba^{2+} [72]. As vacâncias de bário compensam a carga de íons európio. Isto é possível porque os íons európio possuem carga maior que o bário, causando maior ou menor número de defeitos no material. Estes materiais já apresentam “clusters” que ocorrem pela formação das vacâncias de oxigênio. Com isso, essa compensação de cargas pode ocorrer tanto de maneira positiva quanto negativa para a FL das matrizes. Este fato pode ser analisado do seguinte modo:



Em todos os espectros das Figs. 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 observa-se bandas de emissão características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, do Eu^{3+} em aproximadamente, 583, 596, 617, 655 e 700 nm, respectivamente. A banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em 583 nm indica que os íons Eu^{3+} ocupam pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão. A presença desta banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, de acordo com a regra de seleção por simetria, também indica que os íons Eu^{3+} devem pertencer aos grupos pontuais de baixa simetria, como Cs, Cn ou Cnv. A banda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por mecanismo de dipolo magnético forçado e sua intensidade não é consideravelmente alterada por perturbações do campo cristalino. Então, esta transição pode ser considerada como referência de todas as transições que estão ocorrendo no sistema. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico forçado e sofre conseqüentemente bastante influência do campo cristalino, sendo chamada de transição hiper sensível.

As figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20 ilustram os deslocamento do pico principal {110} dos DRX de todas as amostras estudadas nesse trabalho. O deslocamento de picos de difração de raios-X para ângulos mais baixos ou mais altos está relacionado à alteração na cela unitária da matriz, provocada pela inserção de dopante na rede. Para que esse deslocamento não ocorra em função do deslocamento da amostra no porta-amostra do difratômetro as análises foram realizadas por um técnico experiente e conjuntos de amostras foram analisadas em um mesmo dia.

A tensão nos materiais pode causar dois efeitos distintos nos difratogramas. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, compressivo ou distensivo, as distâncias da célula unitária vão, respectivamente, diminuir ou aumentar, ocasionando um deslocamento na posição dos picos difratados, como é possível visualizar nas figuras acima. Se os esforços são não uniformes e estão relacionados às forças de distensão e compressão simultâneas, haverá um alargamento de pico sem deslocamento.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

A FE-SEM é a uma técnica bastante útil no estudo da morfologia das partículas presentes em uma determinada amostra. Assim, esse ensaio foi utilizado com o intuito de monitorar o grau de aglomeração, forma e tamanho das partículas.

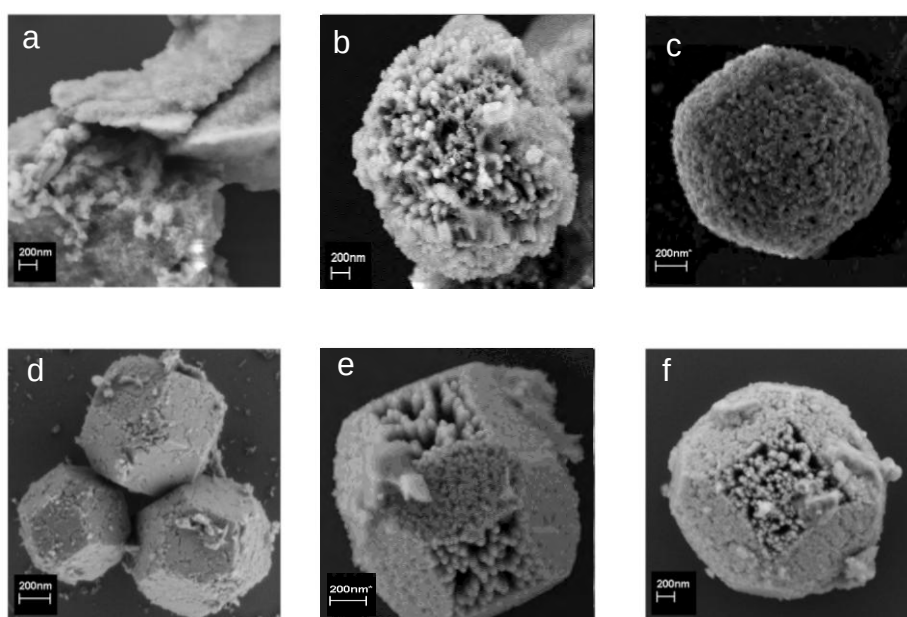


Figura 4.21: Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO₃ obtidos em (a) 0 (sem tratamento hidrotérmico por micro-ondas), (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos.

Por intermédio da Fig. 4.21 observa-se que o aumento no tempo de síntese influencia na formação de nanocristais, que se apresentam com menor porosidade nos maiores tempos. A amostra de BZ que não passou por tratamento via HAM apresentou-se com as mais altas irregularidades enquanto que as outras sofrem um processo de agregação de nanopartículas, que resultam em partículas facetadas de

geometria decaoctaédrica. Essas partículas facetadas possuem tamanhos que pertencem à faixa de 1-3 μm .

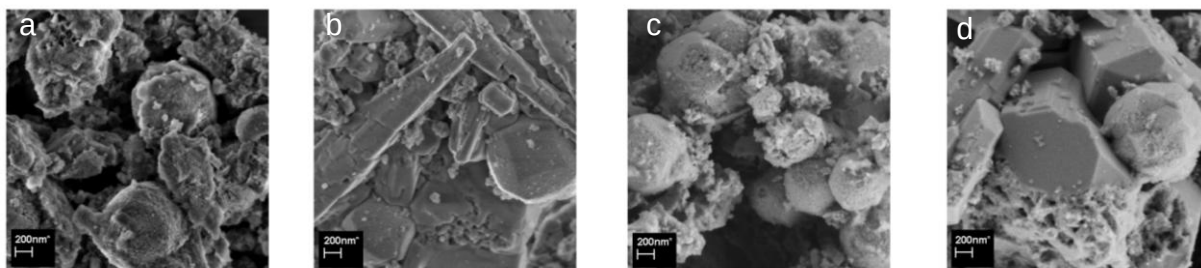


Figura 4.22: Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO_3 com Eu^{3+} (a) BZ:Eu 0,5%, (b) BZ:Eu 1,0%, (c) BZ:Eu 2,0% e (d) BZ:Eu 4,0% obtidos em 1 minuto.

Por intermédio da Fig. 4.22 não é possível inferir sobre alguma evolução morfológica com o aumento da concentração de íons Eu no tempo de 1 minuto, mas é possível observar que há a presença de formas indefinidas e bastante diferenciadas.

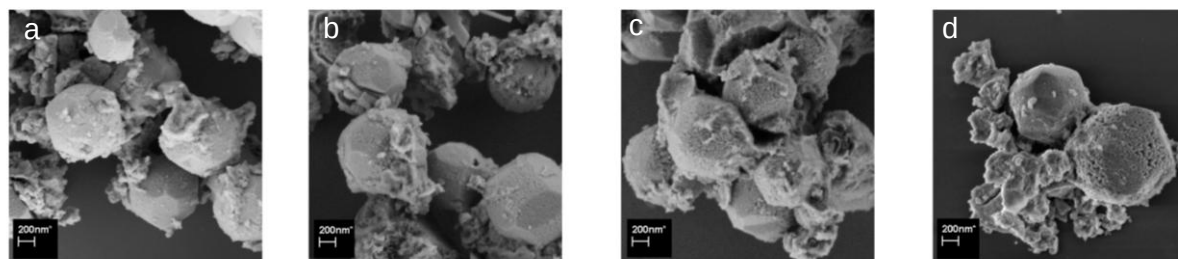


Figura 4.23: Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO_3 com Eu^{3+} (a) BZ:Eu 0,5%, (b) BZ:Eu 1,0%, (c) BZ:Eu 2,0% e (d) BZ:Eu 4,0% obtidos em 2 minutos.

Na Fig. 4.23, as partículas facetadas apresentam-se com formas mais bem definidas e com uma superfície menos rugosa se comparadas com as amostras da Fig. 4.22.

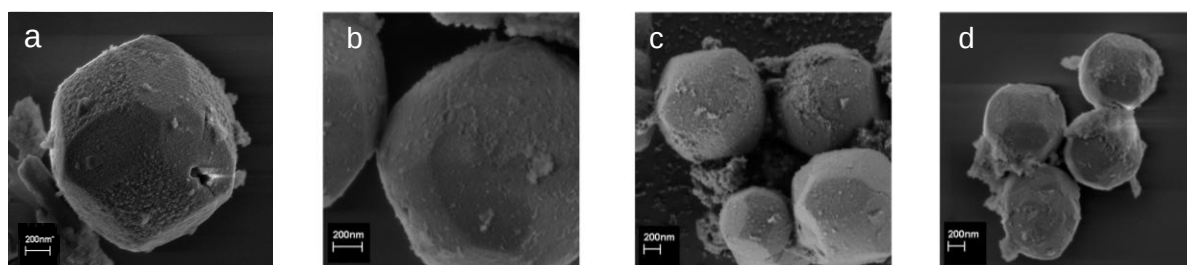


Figura 4.24: Imagem de FE-SEM para os pós de BaZrO_3 com Eu^{3+} (a) BZ:Eu 0,5%, (b) BZ:Eu 1,0%, (c) BZ:Eu 2,0%, e (d) BZ:Eu 4,0% obtidos em 4 minutos.

A análise das micrografias da Fig. 4.24 revela que as partículas possuem porosidades superficiais menores, com maior definição morfológica, que as apresentadas nas micrografias obtidas nos tempos de 1 e 2 minutos de síntese, corroborando com a Fig. 4.1 que demonstra que com o aumento no tempo de síntese há uma melhor formação das partículas facetadas.

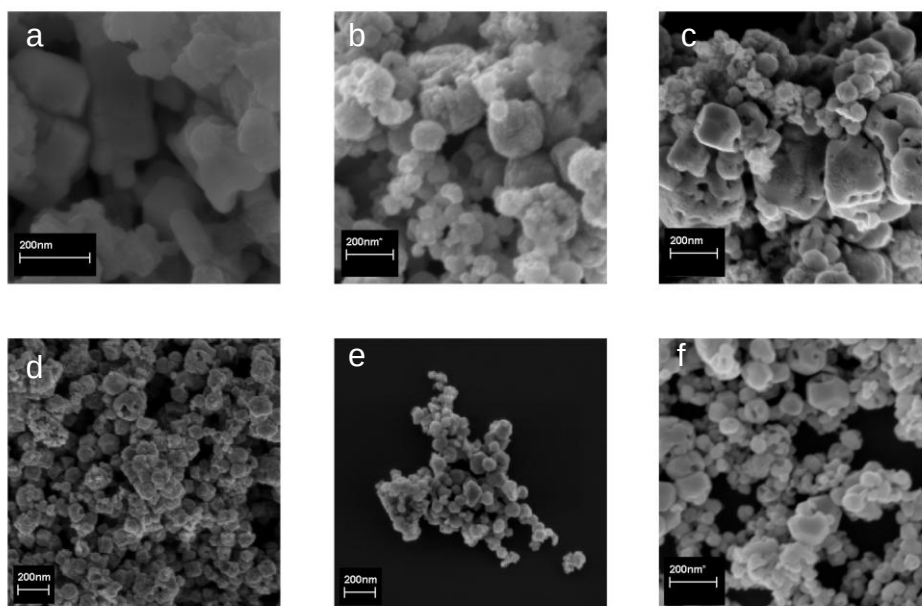


Figura 4.25: Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO_3 obtidos em (a) 0 (sem tratamento hidrotérmico por micro-ondas), (b) 1 minuto, (c) 2 minutos, (d) 4 minutos, (e) 8 minutos e (f) 16 minutos.

As micrografias apresentadas na Fig. 4.25 possuem morfologia bastante aglomeradas e apresentam também agregados. A forma geométrica e o tamanho das partículas são bastante irregulares, algumas figuras apresentam partículas facetadas e, outras, com formas mais arredondadas.

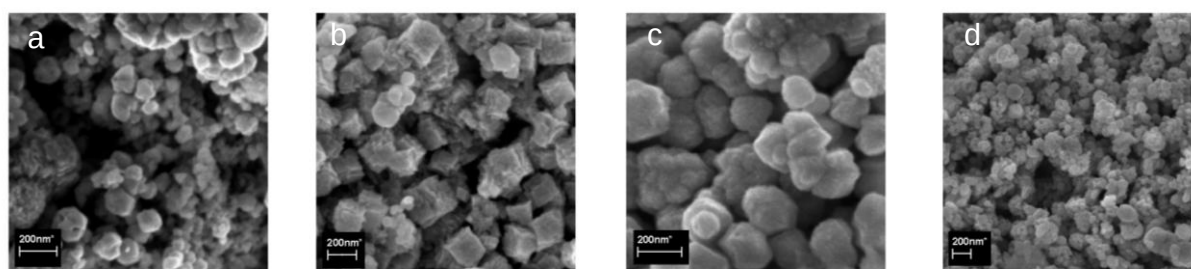


Figura 4.26: Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO_3 com Eu^{3+} (a) BT:Eu 0,5%, (b) BT:Eu 1,0%, (c) BT:Eu 2,0% e (d) BT:Eu 4,0% obtidos em 1 minuto.

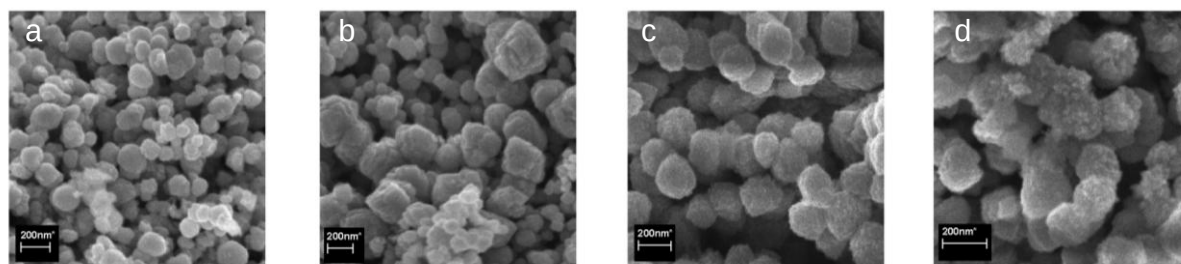


Figura 4.27: Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO₃ com Eu³⁺ (a) BT:Eu 0,5%, (b) BT:Eu 1,0%, (c) BT:Eu 2,0% e (d) BT:Eu 4,0% obtidos em 2 minutos.

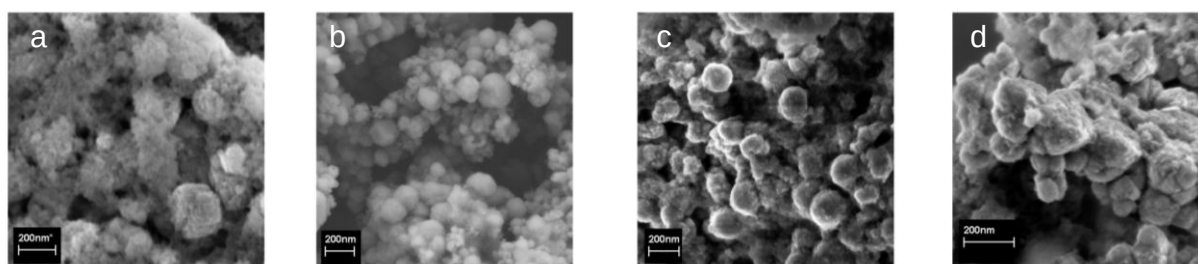


Figura 4.28: Imagem de FE-SEM para os pós de BaTiO₃ com Eu³⁺ (a) BT:Eu 0,5%, (b) BT:Eu 1,0%, (c) BT:Eu 2,0% e (d) BT:Eu 4,0% obtidos em 4 minutos.

Independentemente da presença de íons Eu³⁺, as partículas nas Fig. 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam-se aglomeradas e com forma geométrica e tamanho bastante irregulares. Algumas figuras apresentam possível formação de estruturas com forma cúbica, outras, com formas mais arredondadas. O tamanho das partículas de BT, que não se encontram aglomeradas pertencem à faixa de 10-200 nm.

5 Conclusões

A síntese de pós de titanato bário e zirconato de bário sem e com dopagem com íons Eu^{3+} , utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, resultou em materiais com morfologia irregular, os quais puderam ser obtidos na forma cristalina em temperaturas de 140°C num tempo a partir de 1 minuto.

A análise por DXR revelou a presença da fase BaTiO_3 e BaZrO_3 nos materiais puros e dopados. Carbonato de bário foi formado nas amostras que não passaram pelo processo de ebulição da água destilada utilizada nas sínteses, indicando que o carbonato formado foi proveniente do equilíbrio com o dióxido de carbono presente na água de síntese.

Defeitos na rede cristalina foram relacionados com a mudança na densidade eletrônica em torno de átomos de zircônio com seu possível deslocamento centrossimétrico, que resultou em modos Raman ativos de primeira ordem para a estrutura cúbica do BZ. A estrutura tetragonal de BT apresentou seis modos Raman ativos de primeira ordem, característicos para essa estrutura.

Através das curvas obtidas no UV-Vis foi possível comprovar a existência de níveis intermediários dentro da banda proibida de “gap”, possibilitando o uso do Modelo da Banda Larga para justificar a fotoluminescência proveniente dos compostos cristalinos de BZ e BT. Também, foi possível visualizar os picos característicos de európio, comprovando que o mesmo estava inserido nas redes de BZ e BT.

Uma banda de emissão fotoluminescente, que ocupa larga região do espectro eletromagnético na região do visível, foi observada para o BT. Duas bandas de emissão fotoluminescentes distintas foram observadas nos espectros das amostras de BZ à temperatura ambiente sendo provenientes de decaimentos radiativos de diferentes energias no interior do “gap”. As emissões de fotoluminescência, tanto para o BZ quanto para o BT puros decrescem com o aumento de tratamento hidrotérmico por micro-ondas, possivelmente esses materiais sofrem maior organização estrutural decorrente do maior tempo de síntese.

Com a inserção do dopante, picos característicos de íons Eu^{3+} também foram observados em conjunto com as bandas associadas ao BT e ao BZ. A inserção de Eu^{3+} pode, ou não, contribuir para a fotoluminescência do titanato de bário e

zirconato de bário e o aumento na concentração de íons Eu^{3+} resulta na supressão da luminescência característica para esse íon.

6 Sugestões para trabalhos futuros

- Dopar o material com diferentes terras raras para verificar seus efeitos na ordem-desordem dos materiais
- Estudar o efeito de microondas, no material, em diferentes potências, taxas de aquecimento e sob atmosfera de oxigênio.
- Realizar cálculos teóricos nos materiais obtidos para modelar e estudar possíveis variâncias no sistema.

Referências

- 1 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 818 p.
- 2 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LONGO, V. M.; de, VICENTE, F. S.; SAMBRANO J. R.; de, FIGUEIREDO, A. T.; DALMASCHIO, C. J.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Intense violet–blue photoluminescence in BaZrO₃ powders: a theoretical and experimental investigation of structural order–disorder. **Optics Communications**, v. 281, p. 3715-3720, 2008.
- 3 FIGUEIREDO, A. T. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO₃:Sm**. 2007. 96 f. Tese. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 4 LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R. dos, SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRÉ'S, J.; LONGO, E. VARELA, J. A. Toward and understanding of intermediate-and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8970-8978, 2008.
- 5 MILANEZ, J. **Estrutura e propriedade luminescente da solução sólida de titanato de chumbo, estrôncio e cálcio**. 2008. 93 f. Tese. (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 6 GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perous-kite-type compounds**. London: Pergamon Press, 1969.
- 7 CHANDLER, C. D.; ROGER, C.; HANPDEM-SMITH, M. J. Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 1205-1241, 1993.
- 8 LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977. 680 p.
- 9 PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 77, n. 1, p. 81-85, 2003.

10 PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R. de; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO_3 . **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 227-233, 2002.

11 LANCIOTTI JUNIOR, F.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARREÑO, N. L. V.; LONGO, E. Amorphization and grain size effect on milled PbTiO_3 studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 74, n. 6, p. 787-789, 2002.

12 NOHEDA, B.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; GUO, R.; PARK, S-E.; COX, D. E.; SHIRANE, G. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. **Physical Review**, v. 61, n. 13, p. 8687-8695, 2000.

13 PARKER, L. H.; TASCH, A. F. Ferroelectric materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs. **IEEE Circuits and Devices Magazine**, v. 1, n. 17, p. 17-26, 1990.

14 LIN, P. T.; YI, F.; HO, S-T.; WESSELS, B. W. J. Two-dimensional ferroelectric photonic crystal waveguides: simulation, fabrication, and optical characterization. **Journal of Lightwave Technology**, v. 27, n. 19, p. 4330-4337, 2009.

15 CHEN, W. P.; SHEN, Z. J.; GUO, S. S.; ZHU, K.; QI, J. Q.; WANG, Y.; CHAN, H. L. W. A strong correlation of crystal structure and Curie point of barium titanate ceramics with Ba/Ti ratio of precursor composition. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 4, p. 660-663, 2008.

16 ARLT, G.; HENNINGS, D.; de WITH, G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 58, n. 4, p. 1619-1625, 1985.

17 LIMMER, S. J.; SERAJI, S.; WU, Y.; CHOU, T. P.; NGUYEN, C.; CAO, G. Template-based growth of various oxide nanorods by sol-gel electrophoresis. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 1, p. 59-64, 2002.

18 URBAN, J.; YUN, W. S.; GU, Q.; PARK, H. Synthesis of single-crystalline perovskite nanorods composed of barium titanate and strontium titanate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 7, p. 1186-1187, 2002.

- 19 ZHANG, Z. H.; QI, X. Y.; DUAN, X. F. Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO₃ single crystal. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 24, p. 242905/1-242905/3, 2006.
- 20 HENNINGS, D. F. K.; METZMACHER, C.; SCHREINEMACHER, B. S. Defect chemistry and microstructure of hydrothermal barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 179-182, 2001.
- 21 ABBAS, S. M.; DIXIT, A. K.; CHATTERJEE, R.; GOEL, T. C. Complex permittivity and microwave absorption properties of BaTiO₃-polyaniline composite. **Materials Science and Engineering B**, v. 123, p. 167-171, 2005.
- 22 LIU, Y.; FENG, Y.; WU, X.; HAN, X. Microwave absorption properties of La doped barium titanate in X-band. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, p. 441-445, 2009.
- 23 JIANG, W.; JIANG, C.; GONG, X.; ZHANG, Z. Structure and electrorheological properties of nanoporous BaTiO₃ crystalline powders prepared by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, p. 8-14, 2009.
- 24 WADA, S.; NOZAWA, A.; OHNO, M.; KAKEMOTO, H.; TSURUMI, T.; KAMESHIMA, Y.; OHBA, Y. Preparation of barium titanate nanocube particles by solvothermal method and their characterization. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 5161-5166, 2009.
- 25 DUTTA, P. K.; GREGG, J. R. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate. **Chemistry of Materials**, v. 4, n. 4, p. 843-846, 1992.
- 26 WU, M. M.; LONG, J. B.; WANG, G. G.; HUANG, A. H.; LUO, Y. J.; FENG, S. H.; XU, R. R. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate from barium hydroxide and titanium dioxide under moderate conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 11, p. 3254-3256, 1999.
- 27 MA, Y.; VILENO, E.; SUIB, S. L.; DUTTA, P. K. Synthesis of tetragonal BaTiO₃ by microwave heating and conventional heating. **Chemistry of Materials**, v. 9, n. 12, p. 3023-3031, 1997.
- 28 CHRISTENSEN, A. N. Hydrothermal preparation of barium titanate by transport reaction. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 24, n. 7, p. 2447-2452, 1970.

29 XU, H.; GAO, L.; GUO, J. Hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate from barium chloride and titanium tetrachloride under moderate conditions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 3, p. 727–729, 2002.

30 PINCELOUP, P.; COURTOIS, C.; LERICHE, A.; THIERRY, B. Hydrothermal synthesis of nanometer-sized barium titanate powders: control of barium/titanium ratio, sintering, and dielectric properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 11, p. 3049-3056, 1999.

31 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powers. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1393-1405, 1992.

32 NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Microwave–hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 2347-2355, 2001.

33 KHOLLAM, Y. B.; DESHPANDE, A. S.; PATIL, A. J.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B.; DATE, S. K. Microwave–hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO₃ powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, p. 304-308, 2001.

34 MOREIRA, M. L.; MAMBRINI, G. P.; VOLNATI, D. P.; LEITE, E. R.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; MASTELARO, V. R.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.

35 PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017, 2001.

36 BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, p. 3-26, 2006.

37 DAVIES, P. K.; WU, H.; BORISEVICH, A. Y.; MOLODETSKY, I. E.; FARBER, L. Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered dielectric oxides. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 369-401, 2008.

38 YUAN, Y.; ZHANG, X.; LIU, L.; JIANG, X.; LV, J.; LI, Z.; ZOU, Z. Synthesis and photocatalytic characterization of a new photocatalyst BaZrO₃. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5941-5946, 2008.

- 39 TAO, S.; IRVINE, J. T. S. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 3493-3503, 2007.
- 40 VIVIANI, M.; BUSCAGLIA, M. T.; BUSCAGLIA, V.; LEONI, M.; NANNI, P. Barium perovskites as humidity sensing materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1981-1984, 2001.
- 41 SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. Amsterdam: Elsevier, 2008. 689 p.
- 42 REANEY, I. M.; IDDLIS, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 7, p. 2063-2072, 2006.
- 43 BENNETT, J. W.; GRINBERG, I.; RAPE, A. M. Effect of symmetry lowering on the dielectric response of BaZrO₃. **Physical Review B**, v. 73, n. 18, p. 180102/1-180102/4, 2006.
- 44 BJÖRKETUN, M. E.; SUNDELL, P. G.; WAHNSTRÖM, G. Effect of acceptor dopants on the proton mobility in BaZrO₃: a density functional investigation. **Faraday Discussions**, v. 134, p. 247-265, 2007.
- 45 KARLSSON, M.; BJÖRKETUN, M. E.; SUNDELL, P. G.; MATIC, A.; WAHNSTROM, G.; ENGBERG, D.; BORJESSON, L.; AHMED, I.; ERIKSSON, S.; BERASTEGUI, P. Vibrational properties of protons in hydrated BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2}. **Physical Review B**, v. 72, n. 9, p. 094303/1-094303/7, 2005.
- 46 SUNDELL, P. G.; BJÖRKETUN, M.; WAHNSTROM, G. Thermodynamics of doping and vacancy formation in BaZrO₃ perovskite oxide from density functional calculations. **Physical Review B**, v. 73, n. 10, p. 104112/1-104112/10, 2006.
- 47 ROBERTSON, J. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 18, n. 3, p. 1785-1791, 2000.
- 48 ERB, A.; WALKER, E.; FLUKIGER, R. The use of BaZrO₃ crucibles in crystal growth of the high-T_c superconductors process in crystal growth as well as in sample quality. **Physica C: Superconductivity**, v. 258, p. 9-20, 1996.

49 BRZEZIŃSKA-MIECZNIK, J.; HABERKO, K.; BUCKO, M. M. Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation-calcination technique. **Materials Letters**, v. 56, p. 273-278, 2002.

50 VEITH, M.; MATHUR, S.; LECERF, N.; HUCH, V.; DECKER, T.; BECK, H. P.; EISER, W.; HABERKORN, R. Sol-gel synthesis of nano-scaled BaTiO₃, BaZrO₃ and BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O₃ oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 15, p. 145-158, 2000.

51 CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; ZAMPIERI, M.; ESPINOSA, J. W. M.; PIZANI, P. S.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SIMÕES, M. L.; PASKOCIMAS, C. A. Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO₃ powders. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 6, p. 063527/1-063527/8, 2008.

52 KUMAR, H. P.; VIJAYAKUMAR, C.; GEORGE, C. N.; SOLOMON, S.; JOSE, R.; THOMAS, J. K.; KOSHY, J. Characterization and sintering of BaZrO₃ nanoparticles synthesized through a single-step combustion process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 458, p. 528-531, 2008.

53 ROBERTZ, B.; BOSCHINI, F.; CLOOTS, R.; RULMONT, A. Importance of soft solution processing for advanced BaZrO₃ materials. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 1185-1187, 2001.

54 BOSCHINI, F.; RULMONT, A.; CLOOTS, R.; VERTRUYEN, B. Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 1457-1462, 2009.

55 GOPALAKRISHNAN, J. Chimie douce approaches to the synthesis of metaestable oxide materials. **Chemistry of Materials**, v. 7, p. 1265-1275, 1995.

56 AIMABLE, A.; XIN, B.; MILLOT, N.; AYMES, D. Continuous hydrothermal synthesis of nanometric BaZrO₃ in supercritical water. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 183-189, 2008.

57 KOLEN'KO, Y. V.; BURUKHIN, A. A.; CHURAGULOV, B. R.; OLEINIKOV, N. N.; VANETSEV, A. S. On the possibility of preparing fine-particle barium zirconate by hydrothermal synthesis. **Inorganic Materials**, v. 38, n. 3, p. 252-255, 2002.

58 LU, Z.; TANG, Y.; CHEN, L.; LI, Y. Shape-controlled synthesis and characterization of BaZrO₃ microcrystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 266, p. 539-544, 2004.

59 DUTTA, P. K.; ASAIAEI, R.; AKBAR, S. A.; ZHU, W. Hydrothermal synthesis and dielectric properties of tetragonal BaTiO₃. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1542-1548, 1994.

60 KOMARNENI, S.; LI, Q.; STEFANSSON, K. M.; ROY, R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of electroceramic powders. **Journal of Materials Research**, v. 8, p. 3176-3183, 1993.

61 BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; SILIGARDI, C.; PELLACANI, G. C. Microwave-hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2728-2730, 2001.

62 SUN, W.; LI, C.; LI, J.; LIU, W. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO₃ under various conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, p. 481-487, 2006.

63 BOOSKE, J. H.; COOPER, R. F.; FREEMAN, S. A. Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics. **Materials Research Innovations**, v. 1, p. 77-84, 1997.

64 LIU, X.; WANG, X. Preparation and luminescence properties of BaZrO₃:Eu phosphor powders. **Optical Materials**, v. 30, p. 626-629, 2007.

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

66 KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie: International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250, 2004.

67 CONNER, W. C.; TOMPSETT, G. A. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 7, p. 2110-2118, 2008.

68 DALLINGER, D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2563-2591, 2007.

69 HUANG, W.; RICHERT, R. The physics of heating by time-dependent fields: microwaves and water revisited. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 32, p. 9909-9913, 2008.

70 GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 2, p. 384-386, 2008.

71 SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

72 VOLANTI, D. P. **Estudo do grau de ordem-desordem no $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ pela influência do íon Eu^{3+} e tratamento térmico por microondas**. 2007. 74 f. (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

73 BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABATINI, E. Aquecimento em forno de microondas/desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 901-904, 2001.

74 HERRERO, M. A.; KREMSNER, J. M.; KAPPE, C. O. Nonthermal microwave effects revisited: on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry. **Journal of Organic Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 36-47, 2008.

75 RAVICHANDRAN, D.; JOHNSON, S. T.; ERDEI, S.; ROY, R.; WHITE, W. B. Crystal chemistry and luminescence of the Eu^{2+} activated alkaline earth aluminate phosphor. **Displays**, v. 19, p. 197-203, 1999.

76 VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; JOYA, M. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. SOUZA, A. G. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 537-542, 2008.

77 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. BaMoO_4 powders processed in domestic microwave hydrothermal: synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 2674-2680, 2008.

78 SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and optical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 632-637, 2008.

79 SCZANCOSKI J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; ESPINOSA, J. W. M. PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, p. 227-236, 2009.

80 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer Verlag, 1994. 228 p.

81 KWOK, H. L. **Electronic materials**. Boston: PWS, 1997. 431 p.

82 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

83 CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. **Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.

84 OSHIMA, K.; HAYAKAWA, S.; NAGANO, H.; NAGUSA, M. Luminescence spectra of samarium in barium titanate at its transitions. **Journal of Chemical Physics**, v. 24, n. 4, p. 903-904, 1956.

85 PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; HANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J. A. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, 824-826, 2000.

86 LIMA, R. C.; ESPINOSA, J. W. M.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence in disordered Sm-doped PbTiO₃: experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 034917/1-034917/8, 2006.

87 FREITAS, G. F. G.; SOLEDADE, L. E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; MELO, D. M. A.; CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S. Photoluminescence in amorphous zirconium titanate. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 78, p. 355-358, 2004.

88 ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ESCOTE, M. T.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO_4 . **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 211913/1-211913/3, 2006.

89 LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, JUNIOR, F.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, p. 125115/1-125115/7, 2004.

90 KELLENDONK, F.; BLASSE, G. Luminescence and energy-transfer in $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Chemical Physics**, v. 75, p. 561-571, 1981.

91 KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M.; PEIGNEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals. **Physica Status Solidi A**, v. 154, p. 779-788, 1996.

92 LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium-titanate. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8649-8656, 1986.

93 LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S. de; FIGUEIREDO, A. T.; VICENTE, F. S. de; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, L. P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; HERNANDES, A. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Highly intense violet-blue-light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO_3 powders. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 9, p. 091906/1-091906/3, 2007.

94 WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics**. 68th ed. Boca Raton: CRC Press, 1987-1988.

95 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

96 ROHRER, G. S. **Structure and bonding in crystalline materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 552 p.

97 HOLLAS, J. M. **Modern spectroscopy**. 4th ed. Chichester: John Wiley, 2004. p. 122-128.

98 BURNS, G.; DACOL, F. H. Lattice modes in ferroelectric perovskites ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x$) O_3 . **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, p. 227-228, 1981.

99 SCHAUBLE, E. A.; GHOSH, P.; EILER, J. M. Preferential formation of ^{13}C – ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. **Geochimica**, v. 70, p. 2510- 2529, 2006.

100 KARAN, N. K.; KATIYAR, R. S.; MAITI, T.; GUO, R.; BHALLA, A. S. Raman spectral studies of Zr^{4+} -rich $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.00$) phase diagram. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 40, p. 370-375, 2008.

101 RABUFFETTI, F. A.; KIM, H-S.; ENTERKIN, J. A.; WANG, Y.; LANIER, C. H.; MARKS, L. D.; POEPELMEIER, R. R.; STAIR, P. C. Synthesis-dependent first-order raman scattering in SrTiO_3 nanocubes at room temperature. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 17, p. 5628-5635, 2008.

102 DUA, Y. L.; CHEN, G.; ZHANG, M. S. Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO_3 thin films by Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 130, p. 577-580, 2004.

103 URBAC, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, p. 1324-1330, 1953.

104 ORHAN, E.; VARELA, J. A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M. F. C.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Room-temperature photoluminescence of BaTiO_3 : joint experimental and theoretical study. **Physical Review B**, v. 71, 085113/1-085113/7, 2005.

105 LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; MASTELLARO, V. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, p. 235-240, 2000.